

특 1999-0063638

(19) 대한민국특허청(KR)  
 (12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl.®

B29C 55/24

B29C 47/20

B29C 63/46

(11) 공개번호 특 1999-0063638

(43) 공개일자 1999년 07월 26일

(21) 출원번호 10-1998-0702087

(22) 출원일자 1998년 03월 20일

번역문제출입자 1998년 03월 20일

(86) 국제출원번호 PCT/EP1996/02801

(87) 국제공개번호 WO 1997/10941

(86) 국제출원출원일자 1996년 06월 26일

(87) 국제공개일자 1997년 03월 27일

(81) 지정국 AP ARIPO특허 : 케냐 레소토 말라위 수단 스와질랜드 케냐

EA 유라시아특허 : 아르메니아-아제르바이잔 벨라루스 키르기즈

EP 유럽특허 : 오스트리아 벨기에 스위스 리히텐슈타인 독일 덴마크  
 스페인 프랑스 영국 그리스 이탈리아 룩셈부르크 모나코 네덜란드  
 포르투갈 오스트리아 스위스 리히텐슈타인 독일 덴마크 스페인 핀란드 영국

국내특허 : 아일랜드 알바니아 오스트레일리아 바베이도스 불가리아 브라질 캐나다 중국 체코 에스토니아 그루지야 헝가리 이스라엘 아이슬란드 일본

(30) 우선권주장 9503272-8 1995년 09월 20일 스웨덴(SE)

PCT/F196/00261 1996년 05월 08일 WIPO(WO)

PCT/F196/00261 1996년 05월 08일 WIPO(WO)

955960 1995년 12월 12일 핀란드(FI)

우포노르 비. 브이.

네덜란드, 1077 제트엑스 암스테르담, 스트라빈스키라안 3105

(71) 출원인 아르헨릴라 이리 야코

핀란드, 핀-15870 흘롭라, 타피온티에 4

요셉슨 한스 마르틴 토니

스웨덴, 에스-441 56 알링사스, 야스밍가탄 43

아그렌 스티그 레나르트

스웨덴, 에스-502 49 보라스, 소름마르크스가탄 40

줄슨 비요른 악셀 롤란트

스웨덴, 에스-441 57 알링사스, 에네하그스가탄 199

호빙 라르스 고란

스웨덴, 에스-724 66 바스테라스, 지그프리트 엔스트롬스 가타 36

쇼베르그 미카엘 보리에

스웨덴, 에스-723 40 바스테라스, 구오닐보가탄 22비

리드베르그 얀 롤프

스웨덴, 에스-724 80 바스테라스, 파르스투가가탄 5

룬트퀴스트 닐스 임비

스웨덴, 에스-730 61 비르스보, 에네브바비겐 12

퀸석홀, 미영필, 미상용

(74) 대리인

설사경구 : 있음

(54) 배합된 플라스틱 물건

요약

항상된 강도를 갖는 배합된 플라스틱 물건의 연속적인 압출법이 개시된다. 화학반응성의 플라스틱(33a, 33b), 모노머, 또는 다른 화합물이 매트릭스 물질내에 함유되어 있으며, (다중)페리슨(34)은 전단력 또는

신장흐름에 의한 열가소성 배향을 갖도록 압출 또는 용융성형된다. 부가적인 가열에 의하여 용융된 상태에서 회화반응이 활성화됨으로써, 가교구조를 형성하거나 또는 적어도 분자의 운동이 감소되고, 영구적인 배향상태로 통과하는 것을 가능하게 하는 오랜 완화시간이 발생된다. 상기 면밀 매트릭스는 아직 뜨거운 상태에서 원주 및/또는 축방향으로 연산될 수 있다. 이렇게 하여 일어난 물건은 치수가 조정되고 배향된 상태에서 냉각된다.

102

103

104

105

본 발명은 배향된 폴리머 물건에 관한 것으로서, 특히 합성된 물성을 갖는 배향된 결정성 또는 반결정성 열가소성 물질을 포함하는 신규한 배향된 폴리머 물건 및 상기 물건을 제조하기 위한 방법과 장치에 관한 것이다.

106

결정성 및 반결정성 열가소성 폴리머의 물리적 및 기계적 특성은 폴리머의 구조를 배향시킴으로써 향상될 수 있다는 사실은 잘 알려져 있다. 연신, 블로우 물당, 사출성형과 같은 폴리머 성형 방법은 모두 배향된 구조를 갖는 열가소성 폴리머 물건을 제조하는데 사용되고 있다.

증례, 고체 상태(즉, 결정용융온도 이하)에서 열가소성 폴리머를 변형시키는 방법에 대하여 광범위한 연구가 진행되어 왔다. 상기 방법에 있어서, 폴리머는 기계적으로 변형되어 소망되는 1축 또는 2축 분자배향을 하게 된다. 폴리머는 유리전이온도로부터 결정용융온도 이하의 온도에서 연신, 압출, 또는 다른 방법으로 성형될 수 있다. 1축배향을 갖는 스트립, 블록, 로드 및 기타 형상의 물건들은 항상 그러한 것은 아니지만, 통상, 예를 들면 US 3,929,960 및 US 4,053,270에 기술된 바와 같이 상기 성형방법에 의하여 제조되고 있다.

음료 산업에서 사용되는 병과 같은 2축 배향된 용기들은 용융압출-연신법 또는 사출성형-블로우 팽창 성형법에 의하여 제조된다. 상기 방법은, 예를 들면 US 3,923,943에 기술되어 있다. 상기 용기들은 통상 250% 이상 폴리머를 연신함으로써 제조된다. 이러한 큰 연신변형은 폴리머 구조를 비균질적으로 변형시킴으로써 구정(球晶) 집합체를 손상시킬 수 있으므로 미세공극을 형성시키거나 폴리머내에 이미 존재하던 미세공극을 확대시킨다. 폴리머의 밀도는 통상 감소하고, 물력 백화(stress whitening), 저온 취성(brittleness)과 같은 미세구조에 민감한 특성을은 없어지지 않고 있다.

고압 호스, 고압 휴브, 및 고압 파이프와 같은 길고 상대적으로 두꺼운 고강도 튜브형태의 폴리머 물건이 가소화 압출 방법에 의하여 제조되고 있다. 열가소성 파이프를 제조하기 위한 하나의 상기 방법이 US 3,907,961에 기술되어 있다. 열가소성 폴리머가 용융상태로 가열된 후 텁압출기에 원뿔형 통로를 통하여 유연성이 있는 맨드렐상으로 압출된다. 상기 파이프의 표면을 고체상태로 냉각하기 위하여 다이 세트(die set)를 위한 냉각 시스템이 부착되어 있다. 상기 폴리머는 용융 상태에서 압출되고 이에 의해 생성된 파이프는 배향되지 않은 구조를 하고 있다. 배향을 증가시키기 위하여 냉각을 사용한 것에 대하여는 언급이 없다.

고압 파이프를 제조하기 위한 다른 방법이 US 4,056,591에 기술되어 있는데, 상기 방법은 용융압출 또는 가소화압출에 의하기 제조된 섬유강화물건내의 불연속 섬유의 배향을 조절하는 공정에 관한 것이다. 섬유로 충전된 플라스틱 매트릭스가 대체적으로 일정한 채널을 갖는 다이버징 다이(diverging die)를 통하여 압출된다. 상기 다이의 벽(wall)은 다이의 출구면적에 보다 넓도록 약간 테이퍼될 수 있다. 원주방향의 섬유의 배향도는 상기 채널의 입구로부터 출구까지의 채널면적팽창에 직접적으로 관련된다. 상기 물건은 원주방향의 특성을 개선시키기 위하여 원주방향으로 배향된 섬유를 함유하는 강화 파이프이다.

상기 섬유들은 배향될 수 있지만, 상기 폴리머는 용융상태에서 성형되기 때문에 충분히 배향되지 않는다. 즉, 상기 섬유강화 폴리머는 용융상태에서 성형되기 때문에, 비록 상기 폴리머에 절가된 섬유들은 원주방향과 축방향으로 배향될 수 있지만, 상기 섬유강화 폴리머의 구조는 원주방향과 축방향으로 모두 고도로 배향된 판상결정(platelet) 또는 (웨이퍼 모양의 방사상으로 압축된) 구조로 집합체로 이루어져 있지 않다.

예를 들면, PVC 파이프와 같은 배향된 폴리머 파이프를 제조하는 전형적인 방법이 W090/026440에 기시되어 있다. 상기 방법은 소망의 배향온도에서 연속적으로 블로우를 압출하는 단계, 내부 압력 영역내에서 압력에 의하여 상기 블로우를 팽창시키는 단계, 및 냉각하는 단계를 포함한다. 상기 공정은 다이 세트를 통과한 후 배향온도에서, PVC의 경우에는 통상 95°C, 폴리머 물질을 연산하는 방법에 의존한다. 상기 공정의 문제점은 온도 제어 작업을 위하여 생산라인의 길이가 길어지는 것이다.

다이 세트의 외부에 설치된 내부 맨드렐을 사용하여 예를 들면, PVC 파이프와 같은 폴리머 파이프를 배향시키는 방법이 DE 2357078에 기술되어 있다. 상기 방법은 또한 연신이 플라스틱 물질의 배향을 일으키는 적당한 배향온도로 파이프의 온도를 제어하는 것에도 의존한다.

적당한 배향온도를 달성하는 것에 의존하는 또 다른 방법이 JP4-19124에 개시되어 있다. 상기 방법에 있어서, 조업시작은 방사상으로 팽창하는 일폐 다이에서 실시되지만, 압출온도 보다 낮은 배향온도에 도달되었을 때 다이 케이싱은 제거된다.

폴리에틸렌 파이프의 폴리에틸렌을 배향시키기 위한 몇 가지의 방법들이 제안되고 있지만, 이를 중 어느 것

도 현재까지 상업적으로 사용되고 있지 않다. 폴리에틸렌은 고체 상태 압출 또는 다이-연신 배치 공정에서 매우 큰 연신력에 의해서만 결정 용융온도 미하에서 성공적으로 배합될 수 있는 고결정성 물질이다. 결정 용융온도 미하에서, 배향은 파이프를 입출할 때 달성될 수 있지만, 매우 높은 온도 영역내에서만 달성될 수 있다. 이 경우의 큰 문제점은 상기 배향이 급속히 소실되기 때문에 단지 매우 얇은 벽의 물건만이 배향을 유지하기에 충분히 빨리 냉각될 수 있다는 것이다. 얇은 벽의 폴리에틸렌 수축성 파이프를 제조하기 위한 통상적인 라인 배치(line arrangement)의 하나의 예가 EP 05076130이 기술되어 있다.

가교된 폴리에틸렌 파이프의 변형은, 예를 들면 주로 열수축성 물건과 관계 있는 몇 개의 특허에 개시되어 있다. 예를 들면, DE 2051390은 가교된 폴리에틸렌으로부터 형성된 파이프의 연속제조법을 기술하고 있는 데, 여기서 완전히 가교된 물질은 다이 세트를 떠난 후에 재가열되고 팽창되며, 상기 팽창된 상태에서 냉각된다. 상기 팽창은 맨드렐에 의하여 영향을 받는다. 팽창도, 및 상기 팽창에 의하여 초래되는 배향에 관하여는 언급이 없다. 상기 팽창후의 가교도에 관하여도 언급이 없다. 상기 방법은 수축성 튜브의 제조에 사용된다.

DE 2200964는 가교된 폴리머 튜브의 제조방법을 기술한다. 통상적으로, 가교는 압출기 헤드 또는 다이 세트를 떠난 후 시작된다.

DE 2719308은 가교가 다이 미하에서 시작되는 수축성 튜브의 제조방법을 기술한다. 물건의 강도를 증가시키기 위한 배향은 사용되지 않는다. EP 0046027은 가교된 수축성 물건의 다른 제조방법을 기술한다.

US 3,201,503은 가교된 수축성 필름의 제조방법을 기술한다. 상기 방법에서, 퍼옥시아이드를 함유하는 용융 폴리머가 별도의 가교 험버에서 압출된 후 지름이 큰 튜브 멤버로 블로우된다. 가교된 열수 도관의 압출은 언급되어 있지만, 상기 도관은 배향되어 있지 않다.

EP 0126118은, 폴리스틱 파이프의 배향방법을 기술하는데, 여기서 상기 파이프는 다이 헤드를 떠난 후 가열된 중공 자켓(hollow jacket)을 통과하여 가교되며, 상기 가교된 파이프는 가교후 내압에 의하여 상기 자켓의 더 넓은 부분의 내부에 밀착된다. 압출온도와 가교제의 첨가에 관하여는 언급이 있으며, 축방향의 배향과 폴리스틱 파이프의 냉각에 관하여도 개시되어 있지 않다. 또한, 상기 파이프는 외부 시켓에서 전달된 열에 의하여도 가열되며 때문에 상기 방법은 긴 템퍼링 튜브(tempering tube)를 필요로 한다.

GB 208971은, 스크루 말단부에 고정되거나 스크루를 통하여 장착된 가늘고 긴 토피드를 구비한 폴리스틱 파이프 제조용 압출기를 기술한다. 이는 툴링내의 스파이더 레그의 부정적 효과를 회피하기 위한 것이다. 상기 특허는 배향에 관하여 언급하고 있지만, 어떻게 상기 방법이 물건내에 영구배향을 생성시킬 수 있는지에 관하여는 기술하고 있지 않다. 기본 개념은 내부의 회전 맨드렐에 의한 내부전단력과 축방향의 물질 흐름에 의한 외부전단력을 이용하는 것이다(상기 흐름이 흘러그 흐름일 수 있다는 것에 관하여는 어디에도 언급되어 있지 않다). 상기 특허는 가교된 폴리머의 사용에 관하여는 언급하고 있지만, 가교가 배향을 향상시킬 것이라는 것에 관하여는 언급하고 있지 않다. 또한, 상기 압출기의 어디에서 가교가 일어나는지에 관하여도 정보가 없다. 상기 특허의 목적은 접착이 일어날 수 있도록 가교가 달린 외부표면을 갖는 열수 파이프를 얻는데 있다.

매끄러운 맨드렐을 이용한 배향은 EP 0563721에 개시되어 있다. 상기 방법에 있어서는, 코리게이터(corrugator)를 이용하여 폐리슨을 맨드렐상으로 유도된다. 도면상에는 원활형 맨드렐이 배향 맨드렐의 옆에 배치되어 있는 것을 나타내고 있지만, 이러한 배치의 장점에 관하여는 전혀 언급이 없다. 상기 맨드렐은 단지 폐리슨을 풀드 블록과 접촉시키기 위해서 사용된다. 또한, 상기 방법은 폐리슨이 다이 세트의 밀폐부를 통과한 후 이를 연신시키는데 기초하고 있다.

파이프 제조, 및/또는 금속/폴리스틱 캠포지트 파이프 제조에 관하여 개시하고 있는 특허의 예로는 다음과 같은 것들이 있다:

스위스 특허 434716, US 4144111, DE 2606389, FR 1385944, 스위스 특허 655986, EP 0067919, EP 0353977, DE 3209600, EP 0024220, US 3952937, GB 2111164, DE 2923544, DE 2017433, DE 1800262, DE 2531784, DE 2132310, 및 EP 691193.

상기 특허의 모든 명세서의 내용이 모든 목적을 위해서 참고로 본 발명에 편입되어 있다.

위에서 언급한, 열가소성 폴리머로 이루어진 튜브 형상의 물건을 제조하는 증래 기술의 압출법은 압축형태의 변형에 있어서 폴리머를 원주방향으로 최소한 100% 이상 팽창시킬 수 없다. 호스 또는 가늘고 긴 튜브 형상의 물건을 제조하는 증래 기술의 방법은 통상적으로 배향되지 않은 물건을 제조하는 용융압출법 또는 가소화압출법에 기울어져 있다.

대구경 용기를 제조하는 증래 기술의 방법은 연신법 또는 신장법에 기울어져 있는데, 여기서 폴리머는 원주방향으로 최소한 100% 팽창한다. 연신 또는 신장은 폴리머 구조에 있어서 구정 접합체를 불균일하게 변형시킨다. 상기 구정은 파괴되고 기울어진다. 마이크로보이드, 마이크로피브릴, 및 궁극적으로는 피브릴이 형성된다. 폴리머에 이미 존재하고 있던 마이크로보이드와 같은 결합은 확대된다. 그결과, 물건은 원주방향으로는 고배향되지만, 구조내에 형성된 결합을 갖게 된다.

본 발명의 목적은 주위온도에서 영구적으로 배향된 결정성 또는 반결정성 폴리머 물질을 포함하는 물건을 제공하는데 있다.

본 발명의 다른 목적은 불균일 변형 문제 및 이와 관계된 결합을 실질적으로 방지할 수 있고, 상기 결합이 실질적으로 없는 배향된 구정 접합체 구조를 얻을 수 있는 압축성 변형방법을 제공하는데 있다.

본 발명의 또 다른 목적은 불균일 변형에 의하여 발생되는 결합이 실질적으로 없으며, 원주방향과 축방향으로 모두 배향되어 있으며, 주위온도부터 저온의 범위에 걸쳐 원주방향의 파열강도와 민장충격강도가 특히 향상되어 있으며, 또한 성형원료인 폴리머의 밀도를 실질적으로 유지하는 결정성 열가소성 폴리머 물질을 포함하는 물건을 제공하는데 있다.

본 발명의 또 다른 목적은 원주방향으로 최소한 100% 및 축방향으로 최소한 50% 팽창되며, 원주 및 축방

향으로 모두 배향된 불연속적인(discrete) 판상결정 또는 웨이퍼와 같고 방사상으로 압축된 구정집합체로 이루어진 구조를 가지며, 마이크로보이드와 같은 공정에서 유발된 결합이 실질적으로 없으며, 종래 기술에 의하여 물건으로 제조되었을 때의 폴리머의 밀도와 같거나 큰 밀도를 가지며, 향상된 원주방향의 인장충격강도를 가지며, 흐름 연신시 그 이상의 미세구조 상해에 덜 취약한 결정성 열가소성 폴리머 물질을 포함하는 물건을 제공하는데 있다.

본 발명의 다른 목적은 다음의 설명과 도면에 의하여 더 분명해질 것이다.

### 발명의 개요

일면에 있어서, 본 발명은 결정성 또는 반결정성 열가소성 폴리머 물질을 포함하는 물건을 제공하는데, 상기 폴리머 물질은 가교되거나 그래프트된 촉성을 가져 입체장애를 나타내며 주위온도에서 영구적으로 배향되어 있으므로 배향방향에서의 상기 폴리머 물질의 인장강도는 동일한 폴리머 물질로 형성된 배향되지 않은 물건의 인장강도보다 크다.

두 번째 면에 있어서, 본 발명은 다음의 단계를 포함하는 배향된 결정성 또는 반결정성 열가소성 폴리머 물건을 제조하는 방법을 제공한다.

(i) 결정성 또는 반결정성 열가소성 폴리머 물질을 결정용온도 또는 그 이상의 온도에서 가열하는 단계;

(ii) 상기 폴리머 물질을 결정용온도 또는 그 이상의 온도에서 물건으로 형성하는 단계;

(iii) 상기 물건을 형성하는 동안 또는 형성한 이후에 상기 폴리머 물질에 전단력 및/또는 연신을 위하여 종방향 및/또는 횡방향으로 상기 폴리머 물질을 배향시키는 단계;

(iv) 상기 물건 형성의 전, 중, 또는 후, 배향의 전 또는 중, 또는 상기 배향의 실질적인 완화가 일어나기 전의 배향후, 상기 폴리머 물질을 가교제, 또는 그래프트제와 반응시켜 폴리머 사슬 운동의 입체장애를 증가시키는 단계;

이렇게 하여 제조된 상기 물건은 배향방향에서의 인장강도가 동일한 폴리머 물질로 형성된 배향되지 않은 물건의 인장강도보다 크다.

세 번째 면에서, 본 발명은,

a) 상기 폴리머 물질의 용융체 또는 부분 용융체 및 화학반응물질을 제공하고, 토출 개구부를 통하여 압력하에서 상기 용융체 또는 부분 용융체를 공급하기 위한 가소화 압출기 수단;

b) 상기 압출기 수단의 토출 개구부와 연결된 입구 개구부, 흐름 캐비티(flow cavity), 및 토출 오리피스를 구비하여 신장 흐름 패턴을 유발시키는 캐비티 수단으로서, 상기 흐름 캐비티와 상기 토출 오리피스의 상대적 구조(relative geometry)는 상기 압출기 수단으로부터 상기 캐비티 수단을 통하여 흐르는 상기 용융 폴리머 물질의 내부에 상기 흐름의 방향에 대하여 최소한 횡방향으로 분자배향을 일으키는 신장 흐름 패턴을 유발시키도록 되어 있는 캐비티 수단;

c) 자신을 관통하는 다이 오리피스를 구비하여 배향을 유지시키는 압출 다이 수단으로서, 상기 다이 오리피스는 상기 캐비티 수단으로부터 상기 압출 다이 수단으로 상기 배향된 용융 폴리머 물질이 흐르도록 자신의 단면적의 0.9 ~ 2.0배의 단면적을 갖는 (상기 캐비티 수단의) 상기 토출 오리피스에 연결된 입구 단부와 출구 단부를 갖도록 되어 있는 압출 다이 수단;

d) 상기 압출기와 상기 캐비티 수단의 최소한 제1 부분에서는 상기 화학반응물질의 반응온도 미만으로 상기 흐르고 있는 용융 폴리머 물질의 온도를 유지하고, 상기 캐비티 수단의 최소한 제2 부분 및/또는 상기 다이 오리피스의 입구 단부에서는 상기 반응온도 이상으로 상기 흐르고 있는 용융 폴리머 물질의 온도를 유지하기 위한 온도제어수단;

e) 선택적으로, 상기 폴리머 물질의 고화가 상기 다이 수단의 입구영역에서 방지되고 상기 다이 수단의 내부에서 시작될 수 있도록, 상기 다이 오리피스내에서 중간 다이 온도(median die temperature)가 상기 폴리머 물질의 정상용온도와 실질적으로 같은 상태에서 상기 흐름의 방향으로 저하하는 축방향온도구배를 유지하기 위한 온도제어수단; 및

f) 선택적으로, 조절된 연신속도로 상기 다이 오리피스의 상기 출구 단부로부터 상기 폴리머 물질의 압축률을 회수하기 위한 가변속도 쥐풀수단을 포함하며, 상기 다이 수단내에서 또는 상기 다이 오리피스의 상기 출구 단부를 떠난 후 상기 압축률의 실질적인 방사상 팽윤(swelling)이 발생하기 전에 상기 압축률의 고화가 시작되도록 배열된 것을 특징으로 하는 폴리머 물질의 배향된 압축률을 제조하기 위한 압축장치를 제공한다.

본 발명은 중공 물건(hollow article), 특히 파이프, 튜브, 도관 등과 같이 가늘고 긴 중공 물건의 제조에 활용될 수 있으며, 본 명세서에서는 상기 물건의 제조와 관련하여 특히 상세하게 기술될 것이다. 그러나, 본 발명은 상기 물건의 제조에만 한정되는 것은 아니고, 병, 용기, 로드, 와이어와 케이블의 코팅, 파이프 부속품, 및 기타의 폴리머 물건의 제조에도 활용될 수 있다.

본 명세서에 있어서, 상기 폴리머 물질의 결정 용온도는 용융체로부터 상기 폴리머 물질을 냉각할 때 결정이 형성되기 시작하는 온도로 정의되는데, ASTM-D646의 방법에 따라 결정될 수 있다.

본 발명은 예를 들면, 압출 다이를 통한 신장 흐름(elongational flow)에 의하여 또는 연신에 의하여 상기 폴리머 물질의 내부에 형성된 높은 분자배향이 최종 물건에서 유지되기 위해서는 상기 배향된 분자가 완화될 수 있는 충분한 시간을 갖기 전에 상기 폴리머 물질을 고화시킬으로써 상기 배향을 동결하는 것이 필요하다는 생각에 부분적으로 기초하고 있다. 대부분의 용융 폴리스틱 물질의 높은 완화시간과 폴리머의 낮은 옥전도도 때문에, 흐름에 의하여 유발된 배향(flow-induced orientation)은 보통 최종 구조에 동결될 수 없어 모플러스와 강도가 현저하게 향상된 물건을 생산할 수 없다.

본 발명의 방법에서는, 반응성 폴리머, 모노머, 또는 다른 적당한 화합물과 같은 화학반응물질이 상기 폴리머 물질에 첨가되어 상기 폴리머 물질의 배향을 촉진하고 따라서 실용적인 상업적 용도로 적당한 배향 방법을 제공한다. 상기 화학반응물질은, 예를 들면, 가교제, 그래프트제, 또는 상기 폴리머 분자에 별기 말단기를 부가할 수 있는 반응성 화합물일 수 있다.

상기 화학반응물질의 첨가는 예를 들면, 폴리에틸렌을 가교시키기 위한 퍼옥사이드는 본질적으로 열수 파이프의 압출에 있어서 폴리에틸렌을 가교시키기 위한 것으로 알려져 있다. 통상적으로, 초고분자량의 폴리에틸렌으로 제조되는 상기 파이프는 고온에서 품질을 좋게 하고 크리프 특성을 낮추기 위해서 60 ~ 80%의 겔화도로 가교된다. 그러나, 압출시 방사상 팽창이 일어난다 할지라도 가교제를 첨가하는 목적은 가교를 달성하여 고온에서 크리프 특성을 향상시키는데 있다.

현재, 놀랍기도 가교제를 아주 낮은 수준으로 첨가해도 폴리에틸렌 물질의 배향도에 현저한 효과가 있음이 발견되었다. 예를 들면, 폴리에틸렌 파이프를 200°C에서 압출하고 배향할 때, 폴리에틸렌 물질내의 스트레스가 즉시 완화되어 사라질 것으로 영구적인 배향에 도달할 수 있다. 그러나, 배향전에 상기 폴리머 물질을 10 ~ 20% 또는 그 이상으로, 바탕작하게는 10 ~ 20%로, 약간 가교시킴으로써, 본 발명자들은 배향후 물건의 강도특성을 현저하게 예를 들면, 50% 이상 향상되는 것을 발견하였다. 유사한 효과가 나중에 기술되는 비와 같이 폴리머 사슬에 별기 흡착을 그래프트함으로써 달성될 수 있다. 본 명세서에서는, 가교도는 ANSI/ASTM D2765-68에 의하여 측정되는 젤 함량(gel content)으로 표시된다.

폴리머 물질의 압출전 또는 압출동안에 가교제를 첨가하여 배향을 용이하게 하는 것이 출원인의 스웨덴 출원 번호 SE 9503272-8에도 기술되어 있고 권리청구되어 있는데, 상기 출원의 모든 명세서의 내용이 모든 목적을 위해서 참고로 본 발명에 편입되어 있다.

압출 온도가 150°C 보다 상당히 낮은 종래 기술에 비교하여, 본 발명에서는, 폴리에틸렌 물질의 배향이 달성될 수 있는 온도범위가 현저하게 넓어진다. 즉, 본 방법에 있어서, 적당한 온도는 통상 135 ~ 250°C 인데, 바탕작한 공정 온도는 실용적인 이유에서 약 180°C이다.

더욱 흥미있는 것은 본 발명이 다른 많은 폴리머 물질에 적용될 수 있음이 발견된 것이다. 종래, 배향될 수 있는 폴리에틸렌(PE) 등급은 특별한 분자량분포와 비교적 고분자량을 갖는 고가의 폴리머였다. 본 발명의 방법은 혼선 다양한 종류의 폴리머를 사용할 수 있게 한다. 예를 들면, 부분적으로 가교되고 고분자량의 PE와 혼합된 저기의 저밀도 PE는 낮은 농도에서도 배향성이 현저하게 향상된다.

다른 태양에 있어서, 본 발명은, 필요한 경우에는 적당히 변형된(adapted) 압축기 또는 원뿔형 다이를 사용하는 반응성 압출법으로서, 폴리머 매트릭스에서 배향을 향상시키는 반응성 압출법을 제공한다. 여기서, 분자 사슬의 운동제한(Immobilization)은 가교가 아니고 그래프트 반응 또는 말단기(end group) 부기에 의하여 달성된다. 여기서, 상기 말단기 부기에 의하여 상당한 크기의 사이드 그룹 또는 말단기가 폴리머 사슬에 부가된다. 이렇게 하며 일어진 입체장애가 매트릭스의 배향 특성을 향상시킨다. 이는 의심의 여지없이 특히 나이오 폴리머의 분야에 있어서 흥미있는 가능성을 보여준다. 비탕작한 그래프트 반응은 예를 들면, 별기 사이드 그룹을 도입할 수 있는 모노머를 사용하는 용융 자유 라디칼 그래프트 반응이다. 적당한 모노머는 예를 들면, 특수한 예는 리시 플록사폴리 말레이네이트(OXA)이다. 결정성 열가소성 폴리머 물질의 예로서 폴리프로필렌을 사용하는 그래프트 반응이 도 6에 나타나 있다. 상기 반응에 있어서,  $\beta$ -분열로의 통가는 예를 들면, 적당한 퀴논류의 첨가 또는 다른 수단에 의하여 최소화되는 것이 비탕작하다. 그룹 R의 크기를 변화시킴으로써 폴리머 물질의 물성과 배향성에 미치는 영향을 최적화할 수 있음이 분명해짐 것이다. 폴리머 사슬에 결합된 사이드 그룹 또는 말단기의 비율은 원하는 바에 따라 1 ~ 100%일 수 있다.

새로운 폴리머 물건을 개발하는 과정에서 다른 현상이 예상치 못하게 발견되었다. 분자쇄의 운동성을 감소시킬 수 있으면, 더 강한 배향 물건을 얻을 수 있다. 예를 들면, 설유상 첨가제를 폴리머 매트릭스에 첨가함으로써 통상적인 기술(후속 분자배향 없이)에서 나타나는 것보다 더 물건의 강도가 증가함이 밝혀졌다. 어느 특정 이론에 유행하는 것을 비판하지 않는다면, 상기 설유는, 특히 본 명세서에서 기술된 새로운 압출법을 사용할 때, 폴리머 매트릭스의 일부분의 운동을 제한하는 경향이 있으며, 설유의 배향 이외에 추가적인 분자배향을 발생시킬 것으로 믿어진다. 머쨌든, 상기 설유는 부분적으로 결정성인 배향된 매트릭스에 비탕작한 구조를 가져오는 효과적인 기행제(nucleating agent)로서 작용할 수 있다.

본 발명의 비탕작한 태양에 있어서, 가교나 그래프트가 일어나기 전에 상기 매트릭스에 전단 배향을 유발하거나 또는 단면의 전체에 걸쳐 연신을 일으킴으로써 상기 폴리머 물질은 더 강해질 수 있음이 또한 밝혀졌다. 가교 또는 그래프트가 일어나기 전에 열가소성 배향에 의하여 분자들이 미리 배열되는 본 발명의 상기 태양은 배향된 두꺼운 넥의 물건을 제조하는데 사용될 때, 매트릭스가 무질서한 상태에서 가교되거나 그래프트된 경우에 비하여(즉, 분자쇄가 자유롭게 가교된 경우) 분자쇄의 강도를 더 잘 나타내는 것으로 믿어진다. 또한, 상기 배열된 분자쇄의 탄소-탄소 강도는 통상적인 가교에 의하여 달성되는 결합의 강도보다 높을 수 있는 것으로 보인다.

마지막으로, 본 발명은 어느 특정한 이론에 의하여 제한되지 않지만, 배향에 미치는 가교 또는 그래프트의 영향은 기본적으로 매트릭스의 운동을 제한하는 도구로서 잘 부착된 설유를 사용하는 원리에 관계된다. 가교는 아마도 '인 사이류(In-situ)' 설유로서 작용하는 것 같다.

상기 기본 원리는 본 발명에 있어서 분자 배향을 향상시키기 위해서 매트릭스에 액정플라스틱(LCP)을 사용하면 예상되는 것보다 더 좋은 배향 물건을 얻을 수 있다는 것을 의미한다. 또한, 예를 들면, 가교제가 합유된 저점도 PE를 고점도 PE와 혼합하고, 상기 혼합물을 압출기로부터 압출하여 상기 물질을 나선상으로 분포시키면, 최종물건에 있어서 부분적으로 배향된 매트릭스에 물려 있고, 주로 저밀도 PE에서 유래된 가교된 분자가 섞여 염화(Interlacing) 배향 패드가 생성되는 것도 가능하다.

본 발명의 신규한 폴리머 물건은 주위온도에서 영구적으로 배향되어 있는데, 이는 상기 물건의 온도가 폴리머 분자쇄의 운동이 다시 분명해지는 고온으로 실질적으로 승온되지 않는 한, 상기 배향은 실질적으로 유지된다는 것을 의미한다. 폴리에틸렌 물질의 배향도는 적당한 방법, 예를 들면 와이어 그리드 폴리리제이터(wire grid polarisator)와 결합된 적외선 분광광도계법에 의하여 측정할 수 있다. 흡수 피크의 측정결

과가 수학적으로 분석될 수 있으며, 피드 백이 압출장치의 공정 제어 시스템, 예를 들면 압출기 또는 가열 유니트의 제어 시스템에 연결될 수 있다. 따라서, 폴리머 률질의 배향이 자동 공정 제어 시스템에 의하여 제어될 수 있도록 배치될 수 있다.

본 발명의 방법에 따른 특정한 태양을 이용하면 다른 신규한 효과도 얻을 수 있다. 축방향의 연신과 직경 방향의 연신 사이의 소망되는 균형도 본 공정에 있어서 즉시 속달될 수 있다. 통상적으로 배향에 있어서, 상기 균형을 달성하기 위한 수단은 제한되어 있다. 압출속도 또는 휘출속도를 조절하는 것이 하나의 방편이지만, 이는 축방향으로 물필요하게 고배향을 쉽게 일으킨다.

본 명세서에 있어서, 축방향의 연신율은 다음과 같이 정의된다:

## 연신후의 신길이

### 원길이S직경방향의 연신비의 제곱근

또한, 직경방향의 연신비는 다음과 같이 정의된다.

### 신평균직경

### 원평균직경

본 발명의 방법은 예를 들면, 축방향과 원주방향으로의 제어된 2축방향 배향을 갖는 신규한 배향된 열가 소성 파이프를 제조하는데 사용될 수 있는데, 특히, 예를 들면 축방향의 인장강도의 적어도 2배인 원주방향의 인장강도를 갖는 상기 파이프의 제조에 사용될 수 있다. 상기 조합은 많은 내압 파이프의 파열강도를 향상시키는 최적 조합을 나타낸다. 그러나, 본 발명의 공정은 거의 제한되지 않는 제어 가능성을 뿐만 아니라 예를 들면, 초기의 전단력에 의하여 유발된 배향을 이용하면 주로 완전히 원주방향으로 배향된 분자를 포함하는 '공급 스트립(feed stock)' 또는 패리슨을 제조할 수 있다. 상기 패리슨이 그 후 가교되고 맨드렐상으로 팽창되면 방사상 방향의 배향이 향상된 물건을 얻을 수 있다. 이어서, 다이세트를 떠날 때, 상기 원주방향의 배향이 축방향으로 열려, 소망되며지는 물성을 얻기 위하여 상기 균형을 이루기 용이한, 망상(net-like)의 섞여 짜여진(Interlaced) 배향구조를 나타내도록 휘출속도를 조절할 수 있다. 특정한 공정상의 필요조건이나 제한이 더 이상 물건의 물성을 지배하지 않으며, 최적화된 물성이 달성을 수 있다. 예를 들면, 밀폐형 다이 시스템이 사용될 때, 상기 폴리머 률질은 맨드렐상으로 밀려 들어갈 수 있으므로 축방향의 연신은 필요하지 않다.

본 발명의 방법에 따른 특히 바람직한 태양에 있어서, 상기 폴리머 률질은 복수의 단계에서 배향될 수 있는데, 예를 들면 상기 배향은 가교 또는 그레프트의 전후에 일어날 수 있다. 따라서, 다른 면에 있어서, 본 발명은 폴리머 률질을 포함하는 물건을 상기 률질의 결정용용온도 보다 높은 온도에서 형성하고 연속적으로 배향시키는 방법을 제공하는데, 상기 방법은 다음과 같은 단계를 포함하는 것을 특징으로 한다.

- 상기 물건의 전체, 또는 다층물건의 하나 이상의 층, 또는 상기 물건의 축방향 또는 나선방향의 스트라이프, 또는 상기 물건의 축방향의 특정 세그먼트를 형성하거나 혼성하기 전에 화학반응률질을 상기 폴리머 률질에 첨가하는 단계;
- 상기 반응률질의 반응을 활성화시킬 정도로 충분히 높지 않은 온도에서 상기 폴리머 률질을 가소화하고 이로부터 패리슨을 형성하는 단계;
- 선택적으로, 적어도 상기 화학반응률질이 첨가된 상기 층에 전단력을 유발시키고, 및/또는 아직 연질(soft) 상태에 있는 상기 패리슨을 한방향 또는 두방향으로 동시에 또는 단계적으로 연신시키는 단계로서, 이때 상기 연신단계는 상기 패리슨의 중방향으로 상기 폴리머 률질의 열가소성 배향을 일으키기 위한 축방향 연신 및/또는 상기 패리슨의 원주방향으로 상기 폴리머 률질의 열가소성 배향을 일으키기 위한 방사상 팽창을 포함하는 단계;
- 압출증 상기 폴리머 률질이 아직 용융상태에 있을 때 상기 화학반응률질과 상기 화학반응률질이 첨가된 상기 폴리머 률질 사이의 화학반응을 활성화시킴으로써 상기 배향시킬 층의 분자의 운동을 감소시키는 단계로서, 이때 상기 반응을 화학반응기의 수로 계산하였을 때 1.0 ~ 100%의 진행시키는 단계;
- 적어도 상기 화학반응률질이 첨가된 상기 물건, 상기 층, 상기 스트라이프, 또는 상기 세그먼트에 전단력을 유발시키고 및/또는 아직 연질 상태에 있으며 적어도 부분적으로 반응된 상기 패리슨을 한방향 또는 두방향으로 동시에 또는 단계적으로 연신시키는 단계로서, 이때 상기 연신단계는 상기 패리슨의 중방향으로 상기 폴리머 률질을 열가소성 배향시키는 축방향 연신 및/또는 상기 패리슨의 원주방향으로 상기 폴리머 률질을 열가소성 배향시키는 방사상 팽창을 포함하는 단계; 및
- 상기 패리슨의 치수를 조정하고(calibrating), 적어도 상기 화학반응이 일어난 상기 층에서 상기 배향을 영구적으로 만들기 위해서 상기 패리슨을 냉각하는 단계.

본 발명의 방법에 따른 다른 특히 바람직한 태양에 있어서, 상기 폴리머 률질은 초기의 배향 및 가교 또는 그레프트가 일어난 후 후속 가교단계에서 후속 가교를 받을 수 있다. 1 ~ 80%의 가교도, 바람직하게는 2 ~ 80%의 가교도가 많은 경우에 배향 온도 범위를 충분히 증가시키는데 충분한 반면에, 치수안정성을 더

더욱 향상시키기 위해서 99 ~ 20%의 후속가교가 일어날 수 있음이 발견되었다.

상기 후속 가교는 예를 들면, 갈마선 또는 전자빔선을 이용하는 광조사에 의하여 실시될 수 있다. 그러나, 상기 후속 가교는 예를 들면, 가열에 의하여 상기 폴리머 물질내의 잔류 가교제를 활성화시키는 것에 의하여 실시되는 것이 바람직하다. 이러한 방식으로 활성화되는 상기 잔류 가교제는 초기의 가교반응에 관여했던 가교제의 잔류부분이거나, 또는 더 높은 온도에서 활성화되는 다른 가교제일 수 있다. 상기 후속 가교는 반드시 상기 폴리머 물건의 제조시에 실시되어야 하는 것은 아니다. 예를 들면, 상기 후속 가교는 파이프가 제조되고 소망되는 형태로 구부리진 후에 실시될 수 있다. 이 경우, 후속 가교는 예를 들면, 제조공정중에 전도성, 금속 또는 플라스틱 층으로서 상기 파이프에 혼합될 수 있는 전기히터에 의하여 상기 파이프를 재가열시킴으로써 실시될 수 있다. 상기 전기히터는 예를 들면, 퍼옥사이드와 같이 상기 파이프의 폴리머 물질내에 고의적으로 남겨진 잔류가교제를 활성화하도록 배열될 수 있다.

본 발명의 또 다른 일면에 있어서, 상기 공정은 매우 흥미있는 새로운 물성을 갖는 신규 물건을 제조하는데 사용될 수 있다. 예를 들면, 자기, 유전, 또는 고주파 유도 가열의 도움으로 상기 물건의 어떠한 특정부분 또는 특정 층에서도 배향은 활성화될 수 있으므로, 특정 물성을 갖는 물건이 설계될 수 있다.

예를 들면, 안정된 내충 또는 내벽과, 화학적으로 가교된 하중을 지탱하는 배향된 중간층과, 광선 또는 광개시에 의하여 가교된 외층을 갖는 튜브형 물건이 형성될 수 있다. 마찬가지로, 가교된 폴리에틸렌(PEX) 포움으로된 중간층과, 배향된 미디어 파이프 내충을 갖는 3층 파이프의 제조도 본 새로운 기술에 적합하다. 물리적 밀포제 및 화학적 밀포제가 모두 적절히 사용될 수 있으며, 상기 폴리머 물질의 물체를 배향시킨 후, 상기 밀포제를 합유하는 충은 디미 세트를 떠난 후 어떠한 내부적인 냉각과 외부적인 냉각에 의하여, 및 어떠한 치수조정 유니트에 의하여 조절되는 만큼 팽창될 수 있다.

또한, 예를 들면, WO93/25372에 기술되어 있는 것과 같이, 중앙 맨드렐이 원뿔형으로 되어 있고, 압출된 물건에 힘을 작용시킨다면, WO90/08024에 기술되어 있는 것과 유사한 공정을 이용하면, 배향된 파이프 벤드를 제조할 수 있다.

본 발명의 또 다른 일면에 따르면, 주문에 따라 맞춤 물성을 갖는 다른 신규한 중공 물건, 예를 들면 파이프의 제조가 용이하게 된다. 예를 들면, 상기 제조되는 물건은 각 층이 다른 플라스틱 물질로 이루어진 다른 파이프 또는 다른 폴리머 물질로 이루어진 축방향의 스트라이프로 된 파이프와 같은 복합 물건(composite product)일 수 있다. 상기 층과 상기 스트라이프는 가교되거나 가교되지 않을 수 있는데, 가교되는 경우, 상기 층과 상기 스트라이프는 다른 가교제를 포함할 수 있다. 다른 물질이라는 표현은 또한 동일한 화학조성이지만 0 ~ 100%의 범위에서 다른 가교도를 갖는 물질을 포함한다.

배향될 부분에만 가교제를 첨가함으로써, 아주 다양한 물성을 지니는 물건을 제조할 수 있다. 예를 들면, 내충은 우수한 내마모성을 갖도록 배향되지 않은 물질로 만듬에 지고 외층은 안료로 칠색되고 배향되지 않은 물질로 이루어진 물건이 우수한 용접특성의 면에서 유리할 수 있다.

본 발명의 또 다른 일면에 있어서, 파이프와 같이 가늘고 길고 복합구조의 튜브형 물건이 배향된 결정성 또는 반결정성 폴리머층과 이와 다른 물질층, 예를 들면 금속층으로 된 튜브형층을 포함하도록 제조될 수 있다.

상기 다른 물질의 튜브형층은 압출에 의하여 미리 형성될 수 있으며, 또는 상기 물질로 된 시트나 스트립을 나선상으로 강сан 후 연속버트용접 또는 고주파용접과 같은 용접함으로써 또는 인접한 가장자리영역을 기계적으로 맞물리게 할으로써 인사이류(In-situ) 방식으로 형성될 수 있다. 상기 다른 물질이 인사이류 방식으로 형성된 금속 파이프를 포함하는 경우 상기 금속 시트 또는 스트립은 압출기 오리피스에 인접한 파이프의 내부에 형성될 수 있으므로, 상기 폴리머 물질은 이미 형성된 금속 파이프의 내부로 압출된다. 예를 들면, 배향될 수 있는 폴리머 물질은 지름방향으로 넓어지는(diversing) 구조의 환상 오리피스를 포함하는 압출 장치에서 용융압출될 수 있다. 이에 의하여, 용융 폴리머 물질은 원주방향으로 배향되고, 예를 들면 맨드렐을 이용하여 금속 파이프 또는 튜브의 내벽에 대하여 프레스될 수 있다. 이 대신에, 예를 들면, 압출 파이프를 회전함으로써 금속 스트립은 압출된 배향 폴리머 물질 파이프의 물레에 나선상으로 감길 수 있다. 후자의 경우, 압출된 파이프를 맨드렐상에 지지하는 것이 필요할 수 있는데, 상기 맨드렐은 폴리머 물질을 팽창시키고 배향시키는데 사용될 수 있다.

상기 금속 파이프 또는 튜브를 형성하는데 적당한 물질은 일루미늄 포일인데, 상기 포일은 예를 들면 0.2 ~ 5mm의 두께를 가질 수 있다. 상기 금속은 절약 축전제로 코팅되는 것이 바람직하다. 상기 금속 스트립 또는 시트의 내표면은 거칠게 하거나 틈니 모양으로 하여 접착성을 개선시킬 수 있다. 소망되는 경우에는, 간접 금속 파이프를 형성하기 위해서 주름진 시트 또는 스트립을 사용하는 것도 가능하다.

다른 물질이 미리 형성된 금속 파이프를 형성하는 경우, 상기 파이프는 더 빨리 상기 배향된 폴리머 물질층으로부터 열을 빼앗아 전도시키는 열 싱크의 역할을 할 수 있으므로 상기 폴리머 물질층의 배향을 유지하는데 도움을 준다.

본 발명의 방법은, 예를 들면 본 출원인이 출원중인 국제특허출원번호 PCT/FI96/00359에 기술되고 특허청에 구되어 있는 바와 같은 다른 금속 복합 중공 물건을 제조하는 방법에도 유리하게 적용될 수 있는데, 상기 출원의 전체 명세서가 모든 목적을 위해서 참고로 본 명세서에 통합되어 있다.

본 발명의 또 다른 태양에 있어서, 예를 들면 금속 파이프와 같은 튜브형 부재나 예를 들면 금속 케이블과 같은 슬리드 코마와 같이 다른 물질로 이루어진 가늘고 긴 부재상에 폴리스틱 물질을 압출시킴으로써 복합 튜브형 물건이 형성될 수 있다. 본 태양에서도 역시 상기 금속 파이프 또는 케이블은 열 싱크의 역할을 할 수 있으므로 압출된 폴리스틱 물질이 상기 파이프 또는 케이블에 접촉하면 상기 압출된 폴리스틱 물질을 냉각시킨다.

상기 폴리머 물질이 압출되어 금속 파이프 또는 튜브와 접촉하는 경우, 상기 파이프 또는 튜브를 압출속도 보다 빠른 속도로 전송시킴으로써 상기 압출된 폴리머 물질을 축방향으로 연신하여 상기 폴리머 물질을 배향시키거나, 더욱 배향시킬 수 있다. 상기 축방향으로의 연신은, 예를 들면 100 ~ 400% 정도가 될

수 있는데, 후속의 냉각이 필요에 따라 실시될 수 있다.

상기 금속층이 외부층인 경우, 상기 금속층은 후속 일층 라인과 오프셋 다이를 사용하여 다른 폴리머 물질의 압출물을 코팅함으로써 보호될 수 있다. 폴리머 물질로 이루어진 압출된 상기 외부 코팅은 상기 금속층에 의하여 냉각되고 상기 금속층에 접착되며, 또한 연신되어 강한 축방향으로 배향된 폴리머 외부층을 형성할 수 있다.

유사하게, 섬유층, 섬유강화 플라스틱층, 또는 알루미늄과 플라스틱 물질의 다층을 포함하는 복합층을 포함하는 다른 물질 및 배향된 플라스틱 물질로 이루어진 내용 또는 외층을 포함하는 가늘고 긴 복합 브리터링 물건도 제조될 수 있다.

상기 금속층과 상기 배향된 폴리머 물질층의 연합된 강도 및 물리적 성질을 이용하는 위에서 기술한 상기 복합 금속 파이프는 매우 큰 유체 정역학 강도와 무수한 충격강도를 가질 수 있다. 본 명세서에서 기술된 발포된 절연층과 결합되면, 상기 성질들은 상기 복합 금속 파이프를 오일 및 가스 분야에서의 대구경 파이프 용도로서 특히 적당하게 할 수 있다. 예를 들면, 이를은 약 60 bar 미하의 압력에서 작동하는 고압 분관으로서 특히 유용하다. 상기 금속과 배향된 폴리머 물질층의 연합된 텁 강성(ring stiffness) 때문에 상기 파이프는, 예를 들면 소oil 스트레스(soil stress)에 기인하는 대변형에 탄성적으로 응답할 수 있다.

본 발명의 방법을 주위온도 및 고온에서 안정한(즉, 비열수축성) 배향된 파이프를 제조하는데 사용하는 것이 가능하지만, 다른 일면에 있어서 본 발명은 흥미있는 물성을 갖는 열수축성 물건의 제조에 사용될 수 있다. 상기 물건은 주위온도에서는 안정하지만, 고온으로 승온되었을 때 상기 물건은 새로운 형상을 취한다. 예를 들면, 다른 물질층으로 된 다층 파이프에 있어서, 상기 층은 다른 수축 물성을 가질 수 있기 때문에, 가열되었을 때, 특히 회전 다이 기술이 사용되었던 경우에는, 상기 파이프를 특별한 방식으로 행동하게 한다. 예를 들면, 파이프가 가교된 폴리에틸렌(PEX)의 배향된 외층과 가교되지 않은 폴리에틸렌(PE)의 내용을 갖는 경우, 상기 층들의 상대적인 두께와 중심에 따라 다르지만 유리전이온도( $T_g$ ) 미상으로 가열되었을 때 상기 복합 파이프는 약간 굽어질 것이다. 또한, 충진제의 사용에 의하여 충분히 보강된 경우, 상기 내용의 PE는 전체의 굽어진 파이프가 내경(internal diameter)을 상실하는 것을 방지하는 것을 도울 것이다.

다층 물건의 적어도 가교되지 않은 출내에 충진제를 첨가하는 것은 종종 유익한데, 이는 열전도도가 개선되어 냉각을 빠르게 하고 완화시간을 늦춰 영구배향을 달성하기 용이하게 하기 때문이다.

통상적으로, 섬유의 첨가는 PEX가 수축(완화)하려는 경향을 매우 효과적으로 방지할 수 있는데, 이는 또 한 파이프의 소켓팅(socket)과 같은 후형성작을 용이하게 한다. 따라서, 섬유로 강화되고 가교되고 그리고 배향된 파이프는 다양한 종류의 파이프 용도에 필요한 최적화된 세트의 물성을 제공한다. 매우 점성이 강한 폴리에틸렌(코) 폴리머에 섬유를 첨가하는 것은 그다지 용이하지 않으므로, 블렌딩이 더 용이하게 되는 소프트한 물질로 된 별개의 층이 때때로 매우 유익하다.

배향된 섬유를 포함하는 폴리머 물질을 포함하는 물건을 제조하기 위한 적당한 방법이 본 출원인이 동시에 출원중인 편린드 출원번호 FI 960768에 기술되고 특허청구되어 있는데, 상기 출원의 모든 명세서의 내용이 모든 목적을 위해서 참고로 본 발명에 편입되어 있다.

모든 방향에서 동일한 모듈러스를 나타내는 배향되지 않은 균질적인 파이프에 비할 때, 본 발명의 상기 배향된 파이프는 이미 물성이 향상된 것이다. 왜냐하면, 예를 들면, 연신의 방향과 비율을 변화시킴으로써 원주방향의 강도가 용이하게 축방향의 강도의 2배가 될 수 있기 때문이다. 이는 내압 파이프라인의 공통적인 요구조건이다. 충진제를 첨가함으로써, 상기 복합 파이프의 강도를 증가시킬 가능성은 배가된다. 이는 예를 들면 가교된 구조에 물려 있을 때 통상의 장벽효과보다 우수한 효과를 나타내는 운모와 같은 틀레이크상 충진제의 경우에 특히 그러하다.

비배향된 내용과 배향된 PEX 외층을 갖는 다층 물건은, 예를 들면 상기 내용이 약 130°C인 PEX의 연화점보다 더 높은 용융점을 갖는 경우, 흥미있는 성질을 나타낼 수 있다. 상기 내용의 물질은, 예를 들면 폴리프로필렌(PP)일 수 있는데, 상기 PP는 이외에도 매우 갑작스러운 연화점을 나타낸다. 이러한 조합은 큰 수축력도 발생시킬 수 있는 금속수축재 및/또는 전기율적 슬리브로서 이용될 수 있다. 상기 내용과 외층 사이의 접착은, 예를 들면 상기 내용과 외층 사이에 중간접착층을 사용함으로써 달성될 수 있다. 적당한 중간접착층에는, 예를 들면 혼화제(compatibilizer)가 첨가되어 있으며, 실질적으로 동일한 용융점을 갖는 PE와 PP의 블렌드가 포함될 수 있다.

배향된 물건의 양면상에 가교되지 않은 물질의 표면층을 사용하면 배향공정이 매우 개선될 수 있는데, 이는 상기 표면층이 기계(toolling)와의 마찰을 최소화하는데 이용될 수 있기 때문이다. 예를 들면, 실리콘 오일이 않은 표면층과만 혼합되어 있는 경우, 이는 실질적으로 가교공정을 방해하지 않으며, 실리콘 오일은 상기 물건의 전체와 혼합할 때와 비교할 때 그 소비량이 크게 감소된다.

PEX 파이프를 압출하는데 있어서 전형적인 문제 중의 하나는 퍼옥사이드의 잔류물이 압출헤드에 쌓이며, 이를은 매일 제거되어야 하는 것이다. 상기 문제는 물건의 양면에 가교되지 않은 물질을 제공하는 것에 의하여 극복될 수 있다. 용융수의 품질을 고려할 때, 상기 가교되지 않은 내용 물질을 대체할 수 있는 특히 유용한 대안은, 가교중의 화학반응에 의하여 상기물건의 가교부위에 형성되는 잔류물에 폴리머이다.

통상적인 폴리에틸렌의 배향에 있어서, 분자 사슬은 연신력의 영향하에서 신장되고 응력을 받는다. 다른 한편, 이러한 현상은 상기 분자 사슬을 코일모양으로 꼬며 있고 불규칙한 상태로 복원시키려 하는 소위 완화(relaxation)에 의하여 균형이 이루어진다. 본 발명에 따른 공정에 있어서는, 크로스 타이(cross tie) 또는 사슬사이의 간섭에 의하여 극히 빠른 완화가 방지되기 때문에 적당히 균형잡힌 값을 얻기 위해서 연신속도가 그다지 제한될 필요는 없다. 그러나, 배향되는 물질은 공정온도에서 가교후 유리 상태(glassy state)에 있기 때문에 약간 취성(brITTLE)이 있다. 따라서, 연신속도는 너무 빨라서는 안된다. 연신속도가 너무 빠르면 용융체가 탄성적으로 반응하여 취성 때문에 파단이 일어날 수 있기 때문이다. 본

자랑 분포가 넓은 폴리이미드 조성물은 그렇게 쉽게 파단되지 않는 것이 발견되었다. 놀랍게도, 둘째가 적당하게 선택된 경우, 상기 물건의 표면층은 실시가능한 연신속도를 크게 향상시켜 휘약층(brittle layer)을 파단없이 연신될 수 있도록 할 수 있는 것이 발견되었다. 상기 가교층의 휘성은 폴리머 물질의 분지량 분포를 주의 깊게 선택하거나 용융강도를 향상시키는 것으로 관련기술분야에서 알려진 첨가제를 사용하므로써 향상될 수 있다.

유사한 이유에서 연신에 너무 의존하지 않는 공정이 바람직하다.

표 1)

가교도(%)	파단 인장강도의 증가(%)
22	75
33	88
60	116
87	128

표 1은 본 발명의 방법에 의하여 얻어진 향상을 나타낸다. 상기 우측 열은 가교되고 연신되지 않은 PEX 시료에 비하여 가교되고 170°C에서 100% 일축연신된 PEX 시료의 파단 인장강도가 증가한 것을 나타낸다. 표 1은 가교도의 합스로 상기 시료의 영구적인 강도 차이를 나타낸다. 표 1은 또한 분자들이 예를 들면 연신전에 가교에 의하여 끓이지 않는한 고온의 연신 온도에서 영구배합과 향상된 강도특성을 달성하기 어렵다는 것을 나타낸다.

다른 예에 있어서, 0.8mm 두께의 PEX 시료가 80% 가교되고, 200°C의 온도에서 500%의 신장도로 연신되었을 때, 182MPa의 인장강도가 달성되었다. 많은 실험에 있어서, 배합된 물질의 인장강도는 연신률의 선형 함수인 것으로 결정되었다.

상기 시료에 있어서, 가교되지 않은 PE 원료의 밀도는  $955\text{kg/m}^3$ 이다. 동일한 PE의 가교된(70%겔 함량) 시료의 밀도는  $929\text{kg/m}^3$ 이다. 가교되고 배합된 시료의 해당 밀도는  $938\text{kg/m}^3$ 이다. 따라서, 본 발명의 방법은 폴리머 물질의 배합없이 제조된 물건 보다 더 높은 밀도를 갖는 물건을 제공함을 알 수 있다.

본 발명은 상대적으로 벽두께가 두꺼운 파이프의 제조, 특히 자를에 대한 벽두께의 비율이 적어도 1:100, 바람직하게는 2:100 이상, 더욱 바람직하게는 3:100 이상인 파이프의 제조에 적용할 수 있다.

플라스틱 내압 파이프 및 용기의 치수(dimension)는 장기 내압시험 데이터와 회기분석에 의하여 확립된 정수 설계 기준(hydrostatic design base)을 사용하여 결정된다. 통상의 HOPE 그레이드는 6.3MPa의 설계 기준을 가지고 있고, 현재의 초고분자량의 PE는 10MPa의 설계기준을 가지고 있다. 상기 표 1에 나온 시험은 통상적으로 설계 기준 8을 갖는 가교된 PE를 가지고 실시되었다. 본 발명에 따라 동일한 물질로 제조된 배합된 파이프 시료는 적어도 12MPa에서 16MPa 또는 그 이상의 설계기준을 가질 수 있다.

고성능의 내압 및 내압 하수용 플라스틱 파이프를 설계하는데 있어서 하나의 문제는, 압력을 견딜 수 있도록 파이프의 벽두께를 정하는 기준이 되는 허용 시그마 값(벽에서의 허용 장기 응력)이 높으면 상대적으로 벽두께가 작으며 비교적 코스트 효율적인 파이프가 가능하더라도, 상기 파이프가 다른 제한 때문에 실제로에서는 사용할 수 없다는 것이다. 예를 들면, 상기 시그마값이 현재의  $8\text{ N/mm}^2$ (PE, 100)에서 본 발명에 따른 배합에 의하여 가능한 16 또는 20의 수준으로 증가하면, 벽두께가 알아져 지하에 매설된 파이프는 링 강성 때문에 압력 서지(pressure surge)가 발생하면 뒤틀릴 수 있다. 상기 물질의 모듈러스도 배합에 의하여 어느 정도 증가하지만, 미는 상기 감소된 벽두께를 보충하기에 충분하지 않다. 왜냐하면, 링 강성은 벽 두께의 3승에 따르기 때문이다. 섬유와 같은 충전제가 모듈러스를 효과적으로 증가시키지만, 더 효과적인 방법은 벽두께를 증가시키는 방법이다. 그러나, 이 방법은 비용이 많이 소요되기 때문에 강성이 있는 배합된 내압 파이프를 제조하는 새로운 방법이 요구된다.

상기 문제점은 본 명세서의 초기에 개시된 바와 같이, 다층 구조의 파이프 벽을 사용함으로써 해결될 수 있다. 상기 구조는 물건내에 내압성을 부여하는 하나 또는 그 이상의 배합층, 플라스틱 포ーム으로 이루어진 중간층, 및 전체 구조를 보호하는 외층을 가질 수 있다. 상기 구조는 압출하고 전체 구조를 배합시킴으로써 이루어질 수 있다. 내층은 포함되어 있는 가교제가 활성화되기 때문에 영구적으로 배합될 것이다. 증가된 온도 때문에 역시 반응하기 시작하는 발포제와 함께 예를 들면 폴리에틸렌으로 이루어진 중간층은 내압 파이프 코마의 물리적 발포층을 형성한다. 통상적으로 더 연질(softener)의 연성(ductility)이 있는 물질로 이루어진 외층은 배합층 팽창하고 있어서 발포단계를 거쳐 통상적으로 역시 모든 필요한 안정제, 염료 등을 함유하는 외부 보호층을 형성한다.

최종의 파이프는 미형제로 코팅되거나 미형제를 갖출 수 있으며, 후에 빛과 널 수 있는 이형층을 갖출 수 있다.

통상적인 발포도는 (원증간층 밀도의)50% 미하이다. 그러나,  $500\text{kg/m}^3$  미하의 포움 밀도, 예를 들면  $30\text{kg/m}^3$  포움 밀도 까지의 매우 경량의 포움을 갖는 우수한 내압 파이프가 제조될 수 있다. 후자의 경우, 상기 연질의 중간층은 파이프 부설후에 발생한 외부 혼란요소에 대한 우수한 쿠션과 같이 작용할 수 있다. 실시된 시험에 있어서, 규획설과 같은 물질로 된 섬유를 동시에 함유하고 있는 포움은 특별히 뛰어난 강도 특성을 제공하는 것으로 나타난다.

본 발명을 사용하여 하나 이상의 포움층을 갖는 배합 파이프를 압출하는 것이 가능하다. 예를 들면, 밀도가 다른 2개의 포움층을 갖는 다층 파이프를 압출할 수 있다. 하나의 금속층과 하나 또는 그 이상의 포움층을 포함하는 다층 파이프를 또한 제조할 수 있다. 상기 물건의 예로서는, 배합된 PEX 내층, 발포될 수 있는 접착층, 중간 금속층, 발포될 수 있는 제2 접착층, 및 보호층을 포함하는 다층 파이프; 및 압은 배

향된 PEX 내총, 선택적으로 텅 강성을 증가시키기 위해서 예를 들면 적어도 10%, 바람직하게는 약 25%의 탄산칼슘과 같은 충진제를 함유하는 경질 포움을 포함하는 제1 중간총, 보호 연결 포움을 포함하는 제2 중간총, 및 바람직하게는 자외선안정제를 함유하며, 크랙저항성 PEX총일 수 있는 보호총을 포함하는 다총 내압 하수 파이프를 수 있다.

얇은 배합된 내총, 섬유상 팔름이 충진된 포움 중간총, 및 가교된 외총을 갖는 파이프가 하수용 파이프 분야에 사용하기 적당하다. 상기 가교된 외총은 '노 샌드(no sand)' 설치를 가능하게 하는 내스크래치 블리며 물질로 형성될 수 있으며, 상기 중간총은 비교적 큰 강성을 갖는 강한 흉밀 수 있으며, 및 상기 내총은 내압성 수로벽을 제공할 수 있다. 또한, 상기 파이프는 파이프가 토양에 밀어 넣어지는 '노 디그(no dig)' 설치에 적용될 수 있다.

본 발명은 또한 각각 내총과 외총을 형성하는 내측 파이프와 외측 파이프, 및 상기 총의 사이에 상기 내측 파이프 보다 연결 물질로 이루어진 중간총을 포함하는 다총 배향 플라스틱 물질 파이프를 제조하는데 사용될 수 있다. 상기 파이프 및 그 제조방법이 본 출원인이 동시에 출원중인 핀란드 특허출원 번호 FI 955960 및 961622에 기술되고 권리주장되어 있는데, 상기 출원의 모든 명세서의 내용이 모든 목적을 위해서 참고로 본 발명에 편입되어 있다.

늘립개도 본 발명의 배합된 물건은 매우 강할 뿐만 아니라 많은 경우에 상기 물건의 투명도가 매우 향상 된다는 것이 발견되었다. 예를 들면, 가교된 폴리에틸렌(PEX)으로 병 및 다른 용융분야에 사용될 수 있는 완전히 투명한 물건이 제조될 수 있다. PEX 물건은 통상 투명하지 않다. 본 발명에 따라 제조된 투명하고 배합된 가교 PE 물건은 상기 물질의 낮은 투과성 때문에 많은 용융분야에서 사용될 수 있다. 가교와 배향은 모두 상기 물질의 확산 특성을 향상시킨다.

본 발명은 본 발명의 발명에 따라 제조된 스피곳(spiigot) 단부와 소켓(socket) 단부를 갖는 파이프의 연결을 용이하게 한다. 실링 링(sealing ring)이 어느 하나의 파이프의 스피곳 단부상에 장착되고 잡개(gripper), 예를 들면 상기 파이프의 물레에 감겨진 금속 링 또는 2면 샌드 페이퍼에 의하여 소정의 위치에 위치하게 된다. 다른 파이프의 소켓 단부는 기계적으로 확장되고, 상기 실링 링을 구비한 스피곳 단부는 상기 소켓에 밀어 넣어진다. 예를 들면, 약 15초 정도의 짧은 시간후에 상기 소켓은 원래의 위치에 복귀하여 통상의 PEX 파이프의 경우 보다 더 큰 힘으로 상기 소켓의 내부와 상기 스피곳의 외부의 사이에서 실링 링을 고정시킨다.

본 발명에 따른 장치의 하나의 바람직한 태양에 있어서, 상기 물건은 직경방향으로 넓어지는(diverging) 구조를 하고 있는 환상 오리피스와 (바람직하게 그러나 필수적인 것은 아닌) 점점 좁아지는(converging) 벽과 오리피스 영역을 포함하는 장치에서 성가 폴리머의 용융 압출에 의하여 제조된다. 이에 의하여, 상기 폴리머는 원주방향과 축방향으로 충분히 그리고 동시에 신장된다.

배향이 밀폐 다이내에서 일어나는 본 발명의 태양들을 이해하는데 있어서는, 2개의 영향을 미치는 인자를 명심하여야 한다. 첫째, 배합된 물건의 완화는 체적 또는 단면 흐름에 있어서의 팽창을 필요로 하는데, 본 발명의 장치의 압출 다이 오리피스의 방사상 방향으로의 구속 작용때문에 본 발명의 장치의 압출 다이 오리피스 내에서는 완화가 쉽게 일어나기 어렵다. 그러나, 상기 폴리머가 압출 다이의 출구 단부를 통과하자마자 상기 폴리머는 더 이상 위에서 언급한 방사상 방향으로의 구속을 받지 않으므로, 고화되지 않은 배향된 분자는 완화하는 경향이 있다. 본 발명에서와 같이 충분히 두꺼운 고화된 스키沦(rigid skin layer)이 존재하거나 및/또는 폴리머 사슬의 운동이 제한되지 않으면, 물건이 방사상 방향으로 팽윤(swelling)하게 된다. 둘째, 배합된 용융 폴리머 물질이 용융점에 가까울수록 완화가 일어나는데 소요되는 시간이 길어진다.

밀폐 다이를 이용하여 물건이 원주 방향으로 배향되는 본 발명의 다른 바람직한 태양에 있어서, 인취(haul-off)는 물건의 물성의 균형을 잡기 위해서만 사용된다. 상기 공정은 증래의 공정에 비하여 가동하기 매우 쉽고, 비이오폴리머부터 고무와 엔지니어링 플라스틱에 이르기까지 실제적으로 거의 모든 열가소성 폴리머를 연속적으로 배향할 수 있다.

또한, 동일한 원리가 예를 들면, 웨드 라인이 있는 배합된 사출 성형된 부품의 제조, 배향되고 섬유강화된 복로우 물질된 부품, 코팅된 케이블 구조 또는 2축 배합된 필름 또는 시트, 및 멀린더링 기술을 이용한 벽두께가 두꺼운 시트의 제조에 사용될 수 있다.

본 발명의 배향된 폴리머 물건은 적당한 증래의 기술에 의하여, 예를 들면, 메카니컬 피팅(mechanical fitting), 열수축 슬리브와 피팅, 용접 특히 전기융합 피팅(electrofusion fitting)과 조인트를 포함하는 융합 기술의 사용에 의하여 연결될 수 있다. 본 발명의 방법은 또한, 예를 들면 사출 성형에 의하여 배향된 폴리머 파이프 피팅의 제조에 사용될 수 있다. 특히 바람직한 태양에 있어서, 본 발명은 전기융합 가열 요소의 물레에 배향된 폴리머 물질을 사출 성형함으로써 배향된 전기 융합 파이프 피팅의 제조에 사용될 수 있다. 배향된 형태로 본 발명의 방법에 의하여 제조될 수 있는 (배향되지 않은) 전기융합 파이프 피팅의 예는 EP 0591245, EP 0260014, EP 0243062, EP 0189918, 및 WO 95/074320에 기술되어 있는데, 상기 출원의 모든 명세서의 내용이 모든 목적을 위해서 참고로 본 발명에 편입되어 있다. 본 발명에 따른 배향된 전기융합 파이프는 배향되지 않은 플라스틱 파이프를 연결하는데 사용될 수 있지만, 본 발명을 사용하여 제조될 수 있는 배향된 파이프를 연결하는 용융분야가 특히 적합하다. 상기 배향된 전기융합 파이프 피팅은 증래의 배향되지 않은 피팅 보다 훨씬 강하다는 것과, 전기융합연결을 하는데 필요로 하는 압력이 상기 피팅 몸체의 배향된 폴리머 물질이 상기 전기융합 가열 요소에 의하여 가열되었을 때 복원하려고 하는 경향에 의하여 발생될 수 있는 수축력에 의하여 증가될 수 있는 것이 장점이다.

예를 들면, 보호되지 않으면 부식될 수 있는 중간 금속총을 갖는 파이프와 같은 본 발명에 따른 다총 복합 폴리머 물건의 연결에 있어서, 파이프 단부를 제조하는 신규방법이 사용될 수 있다. 상기 방법에 있어서, 상기 파이프의 최외총은 바람직하게는 공장에서 제거될 수 있으며, 용접가능한 폴리머 물질의 내용이 노출된다. 이어서 파이프 단부를 덮고 보호하기 위해서 상기내총은 파이프 단부위로 180도 접혀 상기 파이프의 외벽에 용접될 수 있다. 이러한 방식으로, 상기 파이프의 내총은 최외총이 되어 부식에 대한 우수한 실링을 제공하고, 또한 통상의 용접과 전기융합과 같은 연결기술에 적합한 우수한 용접표면을 제공한

다.

### 발명의 상세한 설명

본 발명에 따른 장치의 구체적인 태양을 도 1 내지 도 5를 참조하여 예로서 상세하게 기술한다.

상기 도면에서, 압출기 자체는 도시되어 있지 않지만, 대부분의 경우에 통상적인 스크류 압출기가 사용될 수 있다. 본 자동이 아주 큰 물질을 사용하는 경우에는 통상적인 스크류 압출기 대신에 텨 압출기(피스톤 압출기)와 같은 것을 필요로 하는 경우도 있다. 또한, 다층 물건(multilayer products)은 적당한 크로스 헤드 기기를 적용하고 텨 압출기를 사용하여 압출될 수 있다.

도 1 내지 3, 및 5에서, 피아프는 맨드렐을 이용하여 방사상으로 팽창한다. 상기 맨드렐은, 예를 들면 압출기 스크류를 통하여 면장된 지지 부재를 이용하여, 압출기 몸체에 의하여 바람직하게는 제1 단부에 지지되어 있고, 및/또는 선택적으로 예를 들면 캘리브레이터에 의하여 제2 단부에 지지되어 있는데, 여기서 상기 맨드렐 또는 상기 맨드렐을 위한 지지 부재는 상기 캘리브레이터를 통과하는 상기 폴리머 물질 압출물의 고화된 벽에 놓여 있다.

최소한 배향률 충분, 바람직하게는 스파이더가 완전히 없는, 즉 맨드렐이 물질 흐름의 상류에서 지지되어 있고, 따라서 웨일드 라인(weld line)이 없는 흐름을 주는, 장치 시스템(tooling system)을 이용하여 압출되는 것이 중요하다. 이는 많은 유리 상태의 가교된 폴리머의 취성(brITTLENESS) 때문이다. 가교되기 시작한 물질의 흐름속에 있는 스파이더는 물건의 원주 강도(hoop strength)에 치명적인 영향을 주는데, 이는 폐리슨을 팽창시킬 때 분명해진다. 특정한 회전 다이터를 구비한 크로스헤드가 웨일드 라인의 치명적인 영향을 최소화하는데 매우 효과적이다. 또한, 절유가 폴리스틱 물질에 혐기되었을 때 원주방향으로 절유를 배향시키는데 역회전 슬리브를 구비한 회전 맨드렐이 효과적이다. 적당한 배치예가 예를 들면 FI 83184, GB 2089717, GB 1325468, US 3244781, WO90/15706, WO84/04070, EP 057613에서 발견될 수 있는데, 상기 특허의 모든 명세서의 내용이 모든 목적을 위해서 참고로 본 발명에 편입되어 있다.

#### (i) 압출기 다이 툴과후의 배향

도 1을 참조하면, 통상적인 파이프 압출기(柙 또는 스크류 압출기)의 압출 헤드의 일부를 형성하고 환상 다이 개구부를 정의하는 다이(10)와 고정 코어(11)가 단편적으로 도시되어 있다. 내부 코어는 압출 헤드로부터 떨어져 있으며, 그 비고정단부(free end)에서 맨드렐(11A)을 형성한다.

적당량의 가교제와 함께 플라핀(코)폴리머는 압출기에서 가소화되어 상대적으로 큰 벽두께를 갖는 실린더 형상의 튜브 압출물(12)로서 상기 압출기의 말단부에서 토출된다. 압출 헤드의 토출개구부에는 방열히터와 같은 히터(10A)가 구비되어 있어, 상기 튜브 압출물을 구성하는 물질을 1 ~ 100% 가교시키기에 충분한 온도로 가열한다.

히터(10A)의 하류에는 튜브 압출물의 경로를 따라 연쇄상의 롤드 하프(13) 두 개가 마주보며 회전하도록 구비되어 있는데, 상기 롤드 하프(13)는 드라이브 스프로켓(14)상의 무한 경로내에서 움직인다. 상기 롤드 하프(13)는 도시되지 않은 수단에 의하여, 가이드되어 맨드렐(11A)에서 함께 만나 상기 튜브 압출물을 둘러싸는 실린더 형상의 롤드 캐비티를 형성하는, 두부분으로 나뉘어진 롤드(bipartite mould)를 형성한다. 상기 롤드 하프는 튜브 압출물의 속력과 같은 속력으로 상기 튜브 압출물을 운동방향으로 상기 튜브 압출물의 경로를 따라 구동된다.

マン드렐(15)이 상기 튜브 압출물의 내부에 위치하고 있으며, 바(bar or rod; 16)에 의하여 압출 헤드에 부착되어 있다. 상기 롤드 내의 통로를 통하여 공기 또는 불활성가스와 같은 가스 유체가 맨드렐(11A)과 맨드렐(15) 사이의 공간에서 상기 튜브 압출물의 내부로 공급되어, 상기 튜브 압출물의 벽이 상기 두 부분으로 나뉘어진 롤드의 캐비티의 표면에 밀착되도록 유지시킨다. 상기 롤드 하프(13)는 자신의 무한 회전 경로중의 적당한 위치(예를 들면, 17)에서 면료 배너 또는 전기 가열 요소를 구비한 적당한 가열요소에 의하여 가열된다. 상기 압출물의 벽이 가열된 두 부분의 롤드에 접촉하면, 열미 폴리에틸렌 물질에 공급되어 소팅하는 가교도에 도달하기에 충분한 기간동안 상기 폴리에틸렌 물질을 가교온도에 유지시킨다.

マン드렐(15)의 하류에는 플러그(18), 바람직하게는 풍선형(balloon type)의 플러그가 상기 튜브 압출물의 내부에 구비되어 있는데, 상기 플러그는 로드(19)에 의하여 맨드렐(15)에 고정되어 있다. 압축 유체가 로드(16, 19)내의 통로를 통하여 상기 풍선형 플러그에 공급되어, 상기 플러그가 튜브 압출물의 내부 표면과 밀착된 상태로 있도록 팽창시킨다. 로드(16, 19)내의 통로를 통하여 맨드렐(15)와 플러그(18) 사이의 공간에 공급된 공기 또는 불활성기체와 같은 유체에 의하여, 상기 공간의 압력을 맨드렐(11A)과 맨드렐(15) 사이에 있는 튜브 압출물내의 압력보다 높게 유지된다. 상기 높은 압력의 영향하에서 멀리 소프트한 상태에 있는 상기 튜브 압출물을 방사상으로 자유팽창에 노출되어 그 벽이 원주방향으로 신장된다. 이에 의하여, 상기 압출기를 떠날 때의 튜브 압출물의 직경보다 직경이 크고 상기 압출물의 벽 두께 보다 작아진 벽 두께의 튜브 부재를 형성된다.

공정제어를 용이하게 하기 위하여 드라이브 기구에 연결될 수 있는 외부지지 블러(20)이 맨드렐(15)에 구비되어 상기 튜브 부재를 상기 맨드렐에 밀착시킨다. 캘리브레이터(21)이 상기 파이프가 팽창한 위치에서 상기 튜브 부재의 경로상에 구비되어 있다. 캘리브레이터(21)은 최종 튜브 부재의 외부 직경을 결정하는 통로를 형성하며, 냉각수를 공급하여 상기 튜브 부재를 냉각시킨다. 상기 냉각수는 이동하는 튜브 부재에 밀착되어 있는 캘리브레이터의 표면에 있는 구멍(22)을 통하여 상기 튜브 부재의 외부 표면상으로 공급된다. 본 발명의 다른 태양에서, 상기 캘리브레이터는 생략될 수 있으며, 주름진 배향 파이프를 제조하고자 하는 경우에는 통상적인 코리게이터(corrugator)로 제작될 수 있다.

상기 튜브 부재의 냉각은 상기 폴리머를 고화시키기에 충분하므로, 상기 튜브 부재는 캘리브레이터(21)를 떠나 상기 캘리브레이터의 하류에 도달하면 경질 파이프 상태이다. 상기 경질 파이프의 외부 표면에 밀착된 휘출장치(23; take-up device)가 구비되어 상기 파이프를 축방향으로 견인한다. 상기 이동중인 파이프에 부여된 양의 견인력이 조절될 수 있도록 상기 휘출장치의 속력을 조절될 수 있는 것이 바람직하다. 상기 파이프는 연신되지 않으면 팽창하는 동안에 끊이지므로 상기 견인력을 특별한 경우에는 끊이 블 수 있

다.

맨드렐(15)과 캘리브레이터(21)사이의 튜브 부재의 평창에 의하여, 최소한 부분적으로 가교된 플레인(코)풀리미 둘질의 원주방향으로의 신장과, 취급장치(21)에 의한 상기 파이프의 축방향으로의 신장 후에, 상기 최종 파이프의 벽 두께 대 직경의 비율은, 최소한 1:100, 바탕직하게는 약 2:100 이상, 예를 들면 3:100 이다. 상기 파이프의 원주방향으로의 신장은 원주방향으로 플레인(코)풀리미 둘질의 배향을 일으키는데, 상기 신장은 바탕직하게는 25 ~ 400미터이어야 하는데, 바탕직하게는 약 100%이다. 상기 파이프 둘질의 축방향으로의 신장은 바탕직하게는 0 ~ 400%인데, 더욱 바탕직하게는 약 30%이며, 이는 축방향으로 플레인(코)풀리미 둘질의 배향을 일으킨다. 상기 (코)풀리미 둘질의 2방향 배향에 의하여, 상기 파이프의 강도가 향상되는데, 이는 상기 배향이 일어날 때 (코)풀리미 둘질이 최소한 부분적으로 가교되기 때문이다. 상기 배향은 넓은 온도범위, 예를 들면 통상적으로 135 ~ 250°C에서 실시되고 유지될 수 있다.

캘리브레이터(21)과 풍선 플러그(18) 사이의 위치에서 상기 튜브 부재의 평창 파이프로의 평창후에 후속 가교를 일으킬 수 있다. 예를 들면, 이는 파이프를 김마선 또는 전자선으로 조사하여 일으킬 수 있다. 그러나, 상기 두부분으로 나뉘어진 풍드내에서 (코)풀리미 둘질의 가열에 의하여 얻어진 초기 가교후에 상기 풍드내에 충분한 응의 가교제가 남아 있다면, 상기 위치에서 압출된 파이프를 가열하여 후속 가교를 일으키는 것이 바탕직하다.

상기 회전하는 연쇄상의 풍드 하프(13), 캘리브레이터(21)과 풍선형 플러그(18) 사이에서의 후속 치수조정, 및 냉각에 의하여 상기 재가열이 실시될 수 있다. (코)풀리미 둘질의 배향후의 후속 가교는 고온에서의 배향의 반전에 대한 치수안정성을 증가시킨다.

배향전에 원하는 가교도를 얻기 위해서 충분한 시간동안 필요한 온도에서 유지되도록 상기 (코)풀리미 둘질을 압출기에서 충분히 가열하였다면, 압출 헤드 바로 하류에서의 상기 튜브 부재의 가열은 생략할 수 있다. 압출된 튜브 부재의 온도를 유지하거나 파이프를 재가열하기 위하여, 상기 가열된 회전 풍드 하프 이외의 다른 수단, 예를 들면 가열조(heating bath), 또는 유전가열이 이용될 수 있다. 그러나, 회전 풍드 하프가, 예를 들면, 배향된 리브 파이프(oriented ribbed pipe)의 제조에 있어서 바탕직하다.

#### 다이내에서의 방사상 평창

튜브 부재의 자유 방사상 평창이 상기 일태양에서 사용되었다. 그러나, 상기 평창은 도 2에 도시된 바와 같이 튜브 부재를 물러 싸고 있는 자켓 내부의 맨드렐 또는 유사한 장치상에서도 일으킬 수 있다.

맨드렐(11)은 압출기를 관통하도록, 지지되는 것이 바탕직한데, 이에 의하여, 가교되기 시작하는 둘질내에 취약한 부분을 날기는 스파이더 레그가 필요없게 되기 때문이다. 맨드렐의 직경은 일정하게 유지되거나, 최종 평창이 맨드렐 헤드(11B)에서 시작될 때까지 연속적으로 또는 단계적으로 증가된다.

고온 툴링(10,11)로부터의 열흐름이 압출기와 다이 입구를 포함하는 상기 장치의 저온부로 조달하지 않도록 하는 것이 중요하다. 필요하다면, 적당한 단열수단이 제공되어야 한다. 상기 장치의 압출기 스크류 단부와 상기 툴링의 고온 단부 사이의 통상적인 온도차이는 50°C 이상이다.

도 2의 태양에 있어서, 맨드렐(11)은 연장되어 맨드렐 헤드(11B)를 형성한다. 상기 맨드렐 헤드(11B)는 튜브 압출물(12)의 흐름방향으로 웨이브형으로 팽창되어 있으므로, 상기 압출물을 방사상으로 팽창시킴으로써 상기 플라스틱 둘질을 원주방향으로 신장시킨다. 맨드렐 헤드(11B)의 원뿔형 부분은 상기 튜브 압출물의 팽창에 의하여 형성되는 파이프의 내부 치수조정을 위한 실린더형 부분과 연결된다. 따라서, 상기 맨드렐 헤드는 실질적으로 S자 형상의 윤곽을 하고 있다. 상기 원뿔형 부분의 적당한 각도는 압출속도에 의존한다. 적당한 값은 5 ~ 30도이다. 이보다 큰 각도는 너무 변형 속도를 빼기 위하여 배향된 둘건의 풀성을 저하시킨다. 실제 사용할 수 있고 바탕직한 변형속도는 0.002 ~ 5 s-1이다. 다이(10)는 연장되어 맨드렐 헤드(11B)의 원뿔형 부분을 통과하는 튜브 압출물을 감싸는 자켓(10A)를 형성한다. 따라서, 맨드렐 헤드(11B)와 자켓(10A)은 미꽃을 통과하는 튜브 압출물의 방사상 평창을 위한 공간을 한정한다. 상기 공간을 한정하는 표면은, 예를 들면, 폴리에틸렌과 같은 마찰계수가 작은 둘질로 코팅될 수 있다.

#### 다이 통과후의 맨드렐 상으로의 방사상 평창

본 태양에 있어서, 도 2의 자켓은 상기 원뿔형 부분이 시작되는 포인트 부근까지만 연장될 수 있다. 이 경우, 속도 조절 툴리가 맨드렐 헤드(11B)의 극방에 구비될 수 있다. 자켓(10A)은 그 외부에 전지 가열요소를 구비할 수 있으며, 이에 의하여 상기 튜브 압출물이 자켓을 통과할 때, 원하는 가교도를 달성하는데 필요한 온도를 상기 압출물에 부여하는 것이 필요할 때, 상기 압출물을 가열할 수 있다. 이 경우, 후속 가교는 맨드렐 헤드(11B)의 가열길이를 연장함으로써 쉽게 달성을 수 있다. 또한, 파이프 외관에 왈택을 부여하고 과도한 다이 스크류를 방지하기 위하여 자켓(10A)의 단부는 냉각될 수 있다. 또한, 일련의 다른 냉각회로를 이용하여 맨드렐 헤드(11B)는 그 원뿔형으로 넓어지는 부분은 가열되고 상기 부분의 하류 부분은 냉각될 수 있다. 냉각은 배향을 고정하기 위해서뿐 아니라 상기 물건의 내부에 부여되는 우수한 표면처리를 위해서도 필요하다. 전공정을 통하여, 스틱슬립(stickslip) 흐름을 방지하는 것이 결정적으로 중요하고, 환주하는 표면의 온도를 유동성이 있도록 조정하는 것이 중요하다.

선택적인 바(19)가 맨드렐 헤드(11B)에 연결되어 풍선형 플러그(18)를 압출기에 고정시키며, 상기 헤드는 취풀장치(23)의 입구단부에 위치한다. 위에서 언급한 태양에서와 같이, 바(19)에는 풍선형 플러그(18) 및 상기 튜브 압출물의 팽창에 의하여 형성된 파이프의 내부에 입력하에서 공기 또는 불활성기체와 같은 기체 유체를 공급하기 위한 통로가 구비되어 있다. 맨드렐 헤드(11B)와 풍선형 플러그(18)의 사이에는 노즐(24)이 구비되어, 파이프가 맨드렐 헤드(11B)의 실린더형 부분을 통과하거나 파이프가 상기 부분을 떠날 때 상기 파이프 상에 냉각수를 분무하여 치수가 조정된 파이프를 고화시킨다.

상기 맨드렐 공정의 장점은 이 방법이 내부적으로 치수가 조정된 파이프(맨드렐 헤드(11B)의 냉각 연장) 및 외부적으로 치수가 조정된 파이프(도 1에 도시된 것과 유사한 배열)에 모두 쉽게 사용될 수 있다는 점이다. 플러그(18)의 필요성은 부분적으로 또한 윤활시스템에 달려 있다. 바탕직한 태양에 있어서, 아직 소프트한 상태에 있는 튜브 부재를 외부 캘리브레이터에 밀착시키기 위하여 사용될 수 있는 플러그(18)과

맨드렐 헤드(11B) 사이의 압축유체는, 각각 상기 부재 내부와 상기 맨드렐 외부 사이 및 상기 부재 내부 와 상기 툴러그 사이에서, 최소한 출입단계에서는 윤활제로서 기능할 수 있다.

가교 공정은 압출기 단부에서 이미, 예를 들면 다이(10) 내부에서 적당한 수단에 의하여, 예를 들면 다이(10)가 유리로 만들어 진 경우에는, 자외선에 의하여 개시될 수 있다. 또한, 방사선 또는 전자빔 가교가 사용될 수 있다. 그러면, 가교의 중요부분은 다이 또는 두부분으로 나뉜 퀄드(bipartite mould)에서 미루어진다. 팽창후에 상기 부재의 냉각이 시작되는 정확한 지점은 팽창된 상태에서의 원하는 가교도와의 관계에서 선택되어야 한다. 맨드렐 헤드(11B)의 긴 고온부는 상기 툴건에 2차가교를 일으키는 기능을 하여 차수안정성을 할상시킨다.

EP 2357210에 개시된 공정과 같이 공지의 플라스틱 파이프의 신장 공정은 통상 째 긴 원뿔형의 맨드렐을 포함한다. 고배향도를 달성하기 위해서는, 짧은 원뿔형의 맨드렐이 좋았다. 반면에, 배향이 예를 들면, 튜브 부재의 벽상에서의 압력차이에 의하여 무질서하게 일어나면, 상기 맨드렐은 EP 0563721에 나타난 바와 같이 S자 형상의 커브를 재택할 수 있다. 상기 EP 0563721에서 상기 S자형 맨드렐은 다이를 통과한 후의 자유팽창을 위하여 사용되었는데, 이 경우 단면은 뒤집힌 쌍곡선 또는 포물선에 가까웠다. 상기 형상은 필름 블로우링에서 종종 관찰되는데, 모듈러스, 연신속도, 온도, 벽 두께, 및 연신비의 균형에 의한 것이다.

놀랍게도, 상기 형상은 도 3에 도시된 바와 같이 본 발명의 밀폐 다이 시스템(closed die system)에서의 맨드렐의 형상으로서도 효과적이다.

어느 특정 이론에 얹매이는 것을 바라지 않는다면, 튜브 부재의 양면에 분사될 수 있는 선택적인 수압을 활용해가 상기 형상의 맨드렐과 함께 자연적이고 균형잡힌 수압 구성을 형성한다고 믿어진다. 맨드렐상에서 툴질의 드래깅(dragging)이 일어날 가능성이 감소하는 것이 상기 형상의 장점이다. 이는 또한 윤활제는 사용되지 않지만, 코팅 또는 내부윤활제의 사용에 의하여 안정적인 툴러그 흐름(mug flow)이 달성되는 경우에도 유의함이 발견되었다. 고분자량의 툴질이 소위 '슬립 스틱' 형식으로 흐름되고 하는 경향은 가능한 한 최소화되어야 한다. 압출된 파이프의 분석하면, 불립 파이프는 거의 변형없이 그 표면상에 흐름 패턴(육안으로는 보이지 않음)을 나타내는데, 상기 패턴을 푸리에 변환 분석을 하면 0.8 mm 이상의 진폭을 나타낸다. 양풀 파이프에 있어서는, 장치내에서 안정된 툴러그 흐름이 구현되어 위에서 언급한 패턴이 발견되지 않는다. 이러한 경우에는, 폴리에트라플루오로에틸렌과 같은 우수한 윤활성을 지닌 코팅이 적당할 수 있다. 공정이 원활하게 작동하기 위해서는 캐비티 영역에서의 저마찰이 중요하다. 다이아몬드와 같은 표면(DLC)을 갖는 금속표면을 가지며 상기 표면의 저마찰이 테프론으로 통진된 캐비티를 사용하여 매우 우수한 결과가 얻어졌다.

액체 코팅도 사용될 수 있지만, 일반적으로는 내구성이 아주 나쁘다. 그러나, 실리콘 오일 또는 글리콜과 같은 수압 윤활제는 아주 우수한 결과를 나타낸다. 또한, 폴리머 툴질과 같은 내부 윤활제도 효과적이다. 적당한 내부윤활제(internal lubricant)는 가공되는 툴질에 따라 다르지만, 아쿠풀로우(Acuf low; 상품명), 비론(Viton; 상품명)과 같은 불소화고무 화합물, 및 디나마르(Dynamar; 상품명)과 같은 것이 사용될 수 있다.

도 3은 폴리머 툴질이 가교 및 최종 배향전의 열가소성 상태에서 배향되거나 배열되는 압출라인을 나타낸다.

EP 0422042에 기술된 것과 같은 원뿔형 압출기(conical extruder)가 모식적으로 도시되어 있다. 상기 압출기는 본 발명의 특정 태양에서 선호되는 것과 같이 압출기를 관통하여 맨드렐을 지지하는 것을 가능하게 한다. 또한, 상기 압출기는 원하는 경우에는 다출툴건을 제조할 수 있다. 물론, 다른 적당한 압출기도 적절하게 사용될 수 있다.

33a 및 33b는 각각 압출기의 다른 툴질 투입구를 모식적으로 나타내고, 32는 회전아울스크류를 나타낸다.

압출기를 관통하여, 중공축(42)이 맨드렐(41)에 연결되어 있다. 상기 축의 축방향의 운동은 너트(44)에 의하여 조정될 수 있다.

압출기내에서의 툴질의 온도는 압출기 오리피스(43)에 이르기까지 반응(가교)온도 아래로 유지될 수 있다.

홀구(43)를 통과한 후, 폴리머 툴질(34)은 맨드렐(41)과 외부 지켓(48)에 의하여 한정되는 캐비티 수단(35)으로 들어간다. 이 부분에서, 맨드렐(41)의 직경은 툴질의 분자를 배향시키기 위해서 증가된다. 그러나, 초기에 온도는 반응온도 보다 충분히 낮게 유지된다.

맨드렐(41)의 중간지점 부근 또는 맨드렐의 원뿔형 부분의 단부에서, 폴리머 툴질의 온도는 외부 지켓(48)을 감싸는 히터(46)를 이용하여 승온된다. 또한, 미와 택일적으로 히터는 맨드렐(41)의 내부에 위치 시킬 수도 있다(도시생략). 적당한 가열방법이 사용될 수 있는데, 예를 들면 상기 외부 지켓은 적당한 가열원으로부터의 적외선 또는 고주파선(RF)을 통과시키는 툴질로 된 부분을 포함할 수 있다. 상기 가열부에서 반응이 시작된다. 반응시간은 맨드렐의 두 번째 부분인 실린더형 부분(41a)의 길이에 의하여 결정된다. 어떤 경우에는, 상기 실린더형 부분(41a)은 생략되거나, 완만하게 증가하거나 또는 단계적으로 증가하는 직경을 갖는 부분으로 대체될 수 있다.

폴리머 툴질은 캐비티 수단의 토출 오리피스(35a)를 떠나 압출기 다이(36)의 다이 오리피스(36b)의 입구 단부(36a)로 들어간다.

압출기 다이(36)은 최종 배향 맨드렐(45)을 포함하는데, 상기 최종 배향 맨드렐(45)은 맨드렐(41)에 연결되어 있으며 가열된다. 상기 맨드렐(45)은 점진적으로 증가하는 직경과, 도시된 바와 같이 굽어 있으며 포물선에 가까운 형상의 외부 표면을 갖고 있다. 또는 미와 택일적으로, 상기 전체적인 원뿔형 다이는 예를 들면, 원뿔각도 약 3 ~ 30도의 범위에서 흐름 영역 A1부터 흐름영역 A2에 이르기까지 직경이 증가하는 완만한 원뿔형을 미룰 수 있다.

폴리머 툴질의 고화가 다이 오리피스의 입구 단부(36a)에서 일어나는 것을 억제하고, 다이 오리피스(36

b)의 내부, 예를 들면 다이 출구(37)쪽에서 시작되도록 하기 위하여, 다이 오리피스내에서 중간 다이 온도가 폴리머 물질의 정상용융온도와 실질적으로 같은 상태에서 물질 흐름의 방향으로 저하하는 축방향 온도구배를 유지하기 위한 온도제어수단을, 상기 압출기 다이는 또한 선택적으로 구비할 수 있다.

상기 가열된 맨드렐(45)는 냉각 맨드렐(47)에 연결되어 있는데, 상기 냉각 맨드렐(47)은 압출률의 내부벽을 매끄럽게하고 폴리머 물질에 생성된 배향을 고정한다. 비슷한 목적에서, 외부 자켓(48)은 다이 출구(37)에서 짧은 냉각링(49)을 구비하고 있다.

본 실시예에서, 압출기 출구에서의 흐름영역 A1은 캐비티 수단 토출 오리피스에서의 흐름영역 A2와, 다이 출구에서의 흐름영역 A3와 실질적으로 같다. 실질적으로 흐름의 단면면적이 증가하지 않는 상기 형태가 바람직하다. 그러나, 어떤 경우에는 영역 A2 및 A3는 A1 보다 작을 수 있다. 통상적으로, 흐름영역 A2 및 A3는 영역 A1의 0.9 ~ 2.0배이다. 배향된 폴리머 물질이 방사상으로의 팽윤(swelling)에 의하여 문자배향을 않으려고 하는 자연적인 경향을 억제하도록 하는 배치가 바람직하다.

폴리머 물질이 다이 출구(37)를 떠날 때(A3에서)에도 여전히 어느 정도의 가교가 진행되고 있을 수 있다. 이는 수축하려고 하는 경향을 억제할 수 있으므로 유익하다.

다이 출구(37)를 떠난 후, 상기 압출된 폴리머 물질은 냉각 맨드렐(47)에 접하게 된다. 상기 냉각 맨드렐에서 폴리머 물질은 치수조정 슬리브(50)로 들어간다. 치수조정 슬리브(50)에 유동압력을 유도하기 위하여 상기 치수조정 슬리브(50)의 내부나 그 근방에서 상기 파이프는 풍선형 플러그(도시생략)에 의하여 지지될 수 있다. 치수조정 슬리브(50)의 벽에 대한 마찰을 감소시키기 위해서 물에 의한 윤활이 사용될 수 있다. 치수조정 슬리브는 툴니모양의 내벽을 가질 수 있는데, 상기 내벽은 테프론 또는 다이아몬드와 같은 마찰감소코팅으로 코팅될 수 있다.

상기 장치의 인취장치(haul off) 및 냉각 맹크는 통상적인 디자인의 것이며, 도면에는 도시되어 있지 않다.

#### 사출성형 동안의 변화

도 4는 가교되고 배향된 폴라스틱 파이프 밴드를 사출성형하기 위한 적당한 장치의 하나의 예를 도시한다. 사출성형장치(60)는 세부분에서 맨드렐(61, 62, 63)을 감싸는 물체(66)를 포함한다. 상기 맨드렐의 제1 부분(61)은 파이프 밴드의 배향되지 않은 내부 치수를 제공한다. 제2 부분(62)는 폴라스틱 물질을 방사상으로 팽창시키고 배향시키는 가열된 원활형 부분이다. 제3 부분은 폴라스틱 물질을 더욱 후속 가교시키는 가열된 실린더형 부분이다. 물체(66)와 제1 부분(61)의 사이의 통로(64)에 존재하는 폴라스틱 물질은 압출기 스크류(도시생략)의 운동에 의하여 물체(66)와 제2 맨드렐 부분(62)의 사이의 배향과 가교가 일어나는 원활형 통로(62a)를 거쳐 통로(67)로 운송된다. 통로(67)에 도달한 배향되고 가교된 폴라스틱 물질은 슬리브 피스톤(65)의 운동(후퇴 위치의 상태에서 도시되어 있음)에 의하여 사출금형(70)의 내부로 들어간다. 상기 사출금형은 금형캐비티(68)의 내부로 앤드 게이트 형 개구부(72)와 코아(69)를 갖고 있다. 도시된 비와 같이, 상기 금형은 파이프 밴드 소켓부(71)를 갖는데, 이는 블립프서를 코마(collapsible core; 도시생략)를 구비할 수도 있다.

본 발명에 따라, 배향된 블로우 블딩 블건을 제조하기 위한 유사한 장치가 제공될 수 있다. 이 경우, 제3 맨드렐 부분(63), 코마(69), 및 소켓부(71)의 블립프서를 코마는 압축성 유체로 대체될 수 있다.

압출장치 및 상기 압출장치와 본 발명의 방법에 의하여 제조되어 유용하게 사용될 수 있는 블건의 다른 예가 본 출원인의 다른 출원증인 국제특허출원번호 PCT/F/96/00261 및 PCT/F/96/00359에 기술되고 권리청 구되어 있다. 상기 출원의 전체의 명세서가 모든 목적을 위하여 참고로서 여기에 통합되어 있다.

도 5a 및 도 5b를 참조하면, 금속/폴라스틱 복합 파이프를 제조하기 위한 두 장치의 단면도가 단편적이고 모식적으로 도시되어 있다. 도 5a를 참조하면, 압출기 다이 출구(81)로부터 압출되어 토출된 가교가능한 패리슨(80)이 원활형 가열 맨드렐(83)에 의하여 금속 파이프(82)에 프레스된다. 상기 가열 맨드렐은 패리슨의 온도를 가교온도로 승온시키고, 동시에 패리슨의 폴라스틱 물질을 직경방향으로 연신하여 배향시킨다. 상기 금속 파이프는 금속 스트립을 나선상으로 감아 융접하거나 상기 스트립의 활방향 에지(84)를 기계적으로 연결하여 형성된다. 폴라스틱 물질을 축방향으로 연신하고자 하는 경우에는, 상기 금속 파이프를 압출 속도와 같은 속도로 운송시킬 수 있다.

도 5b는 다른 장치를 도시하고 있는데, 상기 장치는 압출 다이(91)에서 가교가능한 폴라스틱 물질의 패리슨을 압출하고, 원활형 가열 맨드렐(92)에 의하여 상기 패리슨의 폴라스틱 물질을 가교시키고 동시에 직경방향으로 연신함으로써 배향된 폴라스틱 파이프(90)를 형성한다. 적당한 단면의 금속 또는 (섬유강화) 폴라스틱 물질의 스트립(93)을 배향된 폴라스틱 파이프상에 나선상으로 감음으로써 외부의 금속 또는 섬유강화폴라스틱 슬리브(94)가 형성된다.

#### 물질

상기 결정성 또는 반결정성 열가소성 폴리머 물질은 예를 들면 올레핀(코)폴리마일 수 있다. 본 명세서를 통하여 상기 올레핀(코)폴리마는 올레핀 호모폴리마, 올레핀 코폴리마, 또는 두 개 이상의 올레핀(코)폴리마의 용융 블렌드를 포함하는데, 이들은 고유적으로 또는 용융 블렌드의 결과로 원하는 인취장력, 분자량, 및 분자량분포 특성을 갖는다. 상기 압출될 올레핀(코)폴리마의 밀도는 최소한 900kg/m<sup>3</sup>인 것이 바람직한데, 더 바람직하게는 920kg/m<sup>3</sup> 이상, 가장 바람직하게는 930 ~ 960 kg/m<sup>3</sup>이다. 본 명세서에 있어서, 폴리에틸렌의 정의에는 5중량% 미하의 탄소수 30이상의 일련-1과 에틸렌의 코폴리마도 포함한다. 아래에 기술될 바람직한 태양에 있어서의 '물질'이란 압출동안의 가교를 위한 유가 폴리사이드가교제, 및 폐출성 산화방지제를 합유하는 고밀도 폴리에틸렌을 말한다.

상기 폴리사이드 및 산화방지제의 첨가량은 각각 폴리머 물질의 중량 대비 0.1 ~ 1.5중량%인 것이 바람직하고, 더욱 바람직하게는 0.3 ~ 0.5중량%이다.

통상적으로, 가교될 또는 가교될 상기 '물질'은 폴리올레핀, 에틸렌 코폴리마, 비닐폴리마, 폴리아미드,

폴리에스테르, 폴리우레탄, 불소화된 폴리머 또는 코폴리머, 특히 에틸렌-프로필렌 일리스토머 및 몇몇 합성 고무화합물과 같은 일래스토머와 같은 가교가능하고 암출가능한 물질이면 된다. 바람직하게는, 상기 배합가능한 결정성 또는 반결정성 열가소성 폴리머 물질은 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 또는 폴리비닐리덴 폴루오라이드와 같은 반결정성 폴리머; 폴리메틸메타크릴레이트와 같은 무정형 결정화 폴리머; 또는 폴리비닐클로라이드, 폴리에스테르, 또는 폴리카보네이드와 같은 결정성 폴리머이다. 출발물질은 그레뉼 또는 파우더 형상일 수 있다.

배합된 최종 물건의 물성을 향상시키기 위해서, 암출하기 전에 배합가능한 열가소성 폴리머 물질 매트릭스(특히, 폴리올레핀 매트릭스)와 블렌드될 수 있는 유용한 폴리머 또는 코폴리머는, 예를 들면, 에틸렌비닐 아세테이트; EPDM 터플리머; 폴리부타디엔; 공역디엔; 1 및 다관능성 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트, 파라핀 왁스, 특히 리시톨옥사폴리 말레이아이네이트(OXA)와 같은 말레이아이네이트(maleinate), 말레이안 하이드라이드, 또는 스티렌 등과 이소부틸렌과의 코폴리머를 포함한다.

통상적인 가교제는 디카밀 퍼옥사이드과 같은 퍼옥사이드, 특정의 디에타크릴레이트, 및 아조화합물이다. 또한, 물 오븐에서 최종 물건의 물질부분을 가교하기 위한 가교제로서 실란류가 사용될 수 있다. 물건의 외부를 가교하기 위해서는 광선 또는 광개시에 의한 가교 시스템도 사용할 수 있다. 어떤 가교방법을 사용한다. 일지라도, 트리알릴시아누레이트, 디일릴 펄레이트, 벤조퀴논 및 에틸렌 글리콜 디메타크릴레이트와 같은 다불포화 모노머 공가교제를 하나이상 같이 사용하는 것이 바람직하다. 폴리머 물질에 첨가되는 가교제의 양은 최소한 0.01증량%인 것이 바람직한데, 더욱 바람직한 것은 0.1 ~ 5증량%, 가장 바람직하게는 0.1 ~ 1.5증량%, 예를 들면 0.3 ~ 0.5증량%이다.

가교층과 비가교층 또는 특정층에만 섬유 또는 폴리아크(에를 들면, 윤모)와 같은 충진제를 첨가함으로써, 예를 들면 물건의 열변형온도(HDT)가 높아 질 수 있다. 적당한 불연속 섬유가 사용될 수 있다. 매트릭스를 강화하는 섬유는 통상적으로 평균증횡비가 10 ~ 300인 섬유를 포함한다. 다양한 타입의 유기 또는 무기 섬유가 모노필리멘트 또는 스트랜드(strand) 형상으로 적당하다. 만족스러운 불연속 섬유의 예시적인 예는 폴리아미드, 레이온, 폴리에스테, 유리, 석면, 스테인레스 스틸, 카본, 규회석, 세라믹 휘스커를 포함한다. 통상적인 첨가량은 10 ~ 30%이다.

라미나 충진제의 유용한 예는 윤모, 텔크, 및 흑연 폴리아크를 포함한다. 초크(chalk), 실리카, 및 폴라이 애쉬(ly ash)도 포함될 수 있다. 바람직하게 포함될 수 있는 충진제 또는 섬유의 양은 충진제의 성질에 따라 다르지만, 50% 이하가 바람직하다. 특히 유용한 충진제는 예를 들면, 카본 블랙과 같이 폴리머를 전도성화하거나, 유도 또는 마이크로웨이브 가열과 같은 유전기열법에 반응하거나, 또는 (강)자성을 띠는 것들이다.

본 출원과의 관계에 있어서 본 명세서와 동시에 또는 그보다 앞서 출원되었으며, 또한 본 명세서와 함께 공개된 모든 서류 및 문서에 독자의 관심이 향하는데, 상기 모든 서류 및 문서의 내용이 참고로 본 명세서에 통합되어 있다.

본 명세서에 개시된 모든 특징(다음의 청구의 범위, 요약, 및 도면을 포함하여) 및/또는 어떤 방법 또는 공정의 모든 개시된 대로의 단계는, 상기 특징 및/또는 단계중의 최소한 어느 것이 서로 배제하는 조합인 경우를 제외하고, 어떠한 조합으로도 조합될 수 있다.

본 명세서에 개시된 각각의 특징(청구의 범위, 요약, 및 도면의 일체를 포함)은 달리 명시하지 않는 한 동일하거나 균등 또는 유사한 목적을 달성하기 위한 다른 대안적인 특징에 의하여 대체될 수 있다. 따라서, 달리 명시하지 않는 한, 여기에 개시된 각각의 특징은 포함적인 일련의 균등하거나 유사한 특징의 단지 하나의 예일 뿐이다.

본 발명의 상기한 태양들의 세부사항에 의하여 한정되지 않는다. 본 발명은 본 명세서에 개시된 각각의 특징(청구의 범위, 요약, 및 도면의 일체를 포함)중의 신규한 특징 또는 일체의 신규한 조합, 그리고 본 명세서에 개시된 일체의 방법 또는 공정의 단계들의 일체의 신규한 특징 또는 일체의 신규한 조합에 미친다.

### 도면의 관리와 설명

도 1은 본 발명의 방법을 실시하기 위한 파이프 압출 라인의 하나의 실시예의 축방향의 단면도이다.

도 2는 본 발명의 방법을 실시하기 위한 파이프 압출 라인의 다른 실시예의 축방향의 단면도이다.

도 3은 본 발명의 방법을 실시하기 위한 파이프 압출 라인의 또 다른 실시예의 축방향의 단면도이다.

도 4는 본 발명의 방법을 실시하기 위한 사출성형장치의 하나의 실시예의 축방향의 단면도이다.

도 5a 및 도 5b는 복합 금속/플라스틱 파마프를 제조하기 위한 본 발명에 따른 장치의 2개의 실시예의 모식도이다.

### (57) 청구의 범위

#### 청구항 1

결정성 또는 반결정성 열가소성 폴리머 물질을 포함하는 물건을 상기 물질의 결정용용온도 보다 높은 온도에서 형성하고 연속적으로 배합시키는 방법에 있어서,

상기 방법은,

- 상기 물건의 전체, 또는 다른 물건의 하나 이상의 층, 또는 상기 물건의 축방향 또는 나선방향의 스트라이프, 또는 상기 물건의 축방향의 특정 세그먼트를 형성하거나 형성하기 전에 화학반응물질을 상기 폴리미 물질에 첨가하는 단계;

- 상기 폴리머 물질을 상기 반응물질의 반응을 활성화시킬 정도로 충분히 높지 않은 온도에서 가소화하고 이로부터 폐리슨을 형성하는 단계;
- 선택적으로, 적어도 상기 화학반응물질이 첨가된 상기 층에 전단력을 유발시키고 및/또는 아직 연질(soft) 상태에 있는 상기 폐리슨을 한방향 또는 두방향으로 동시에 또는 단계적으로 연신시키는 단계로서, 이때 상기 연신단계는 상기 폐리슨의 중방향으로 상기 폴리머 물질의 열가소성 배향을 일으키기 위한 축방향 연신 및/또는 상기 폐리슨의 원주방향으로 상기 폴리머 물질의 열가소성 배향을 일으키기 위한 방사상 팽창을 포함하는 단계;
- 상기 폴리머 물질이 아직 용융상태에 있을 때 상기 화학반응물질과 상기 화학반응물질이 첨가된 상기 폴리머 물질 사이의 화학반응을 활성화시킴으로써 상기 배향시킬 층의 분자의 운동을 감소시키는 단계;
- 적어도 상기 화학반응물질이 첨가된 상기 물건, 상기 층, 상기 스트라이프, 또는 상기 세그먼트에 전단력을 유발시키고 및/또는 아직 연질 상태에 있으며 적어도 부분적으로 반응된 상기 폐리슨을 한방향 또는 두방향으로 동시에 또는 단계적으로 연신시키는 단계로서, 이때 상기 연신단계는 상기 폐리슨의 중방향으로 상기 폴리머 물질의 배향을 일으키는 축방향 연신 및/또는 상기 폐리슨의 원주방향으로 상기 폴리머 물질의 배향을 일으키는 방사상 팽창을 포함하는 단계; 및
- 상기 폐리슨의 치수를 조정하고(calibrating), 적어도 상기 화학반응이 일어난 상기 층에서 상기 배향을 영구적으로 만들기 위해서 배향된 상태에서 상기 폐리슨을 냉각하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

#### 청구항 2

제1항에 있어서, 상기 화학반응물질은 활성화되었을 때 상기 폴리머 물질과 반응을 일으켜 입체장애로 인하여 용융상태에서 분자의 이동도(mobility)가 감소되는 것을 특징으로 하는 방법.

#### 청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 화학반응물질은,

상기 폴리머 분자 사슬을 가교시킬 수 있는 가교제를 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

#### 청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 물질을 영구적인 배향상태로 유지하는데 필요한 상기 반응은 초기의 열가소성 배향 후의 부가적인 열 또는 방사선(radiation)에 의하여 활성화되는 것을 특징으로 하는 방법.

#### 청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 분자 사슬의 이동도는,

유기 또는 무기의 플레이크 광물 또는 섬유 또는 배향종 피브릴화되는 물질의 첨가에 의하여 적어도 배향될 층에 가까운 층 중의 하나의 층에서 또는 배향될 층에서 감소되는 것을 특징으로 하는 방법.

#### 청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 축방향 및/또는 방사상방향의 연신에 필요한 상기 폐리슨의 용융강도는,

배향될 수 있으면서 배향층의 물질에 블렌드되면 배향된 미결정(crystallite)의 기핵제와 같은 역할을 하는 섬유 또는 플레이크 형태의 광물과 같은 유기 및/또는 무기 첨가제를 상기 물건의 일부분 또는 그 이상의 부분에 첨가하는 것에 의하여 증가되는 것을 특징으로 하는 방법.

#### 청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, 적어도 배향될 층에 가까운 층에 또는 배향될 각 층에, 유전기형에 반응하는 섬유 및/또는 광물이 첨가되고, 상기 열미 상기 반응물질을 포함하는 층에서 상기 반응을 활성화하기 위하여 온도를 급속히 증가시키는데 이용되는 것을 특징으로 하는 방법.

#### 청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서, 적어도 배향되지 않을 층에 유기 및/또는 무기의 섬유 또는 플레이크 형태의 광물이 10 ~ 50중량% 첨가되고, 및/또는 상기 층은 연신동안의 가교방법과 같은 가교방법 또는 다른 가교방법에 의하여 후속 가교되고, 80% 미하의 걸 힘량 수준이 되도록 최종 치수에 도달하는 것을 특징으로 하는 방법.

#### 청구항 9

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 폐리슨은 분자 사슬을 조직화하고 충분히 배열하기 위하여 열가소성 상태에서 일차로 연신되고, 이어서 다시 상기 반응기 동안/후에 연신되어 충연신률이 적어도 축방향으로 0 ~ 600%가 되는 것을 특징으로 하는 방법.

#### 청구항 10

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 물건은 2방향으로 배향되며, 상기 폐리슨은 벽 두께 대직경의 비율이 2:100 보다 큰 관계를 갖는 튜브 부재로 압출되고, 축방향과 원주방향의 배향은 상기 물건의 동일 또는 다른 층에 있는 것을 특징으로 하는 방법.

## 청구항 11

제10항에 있어서, 상기 튜브 부재는,

압출 장치의 내부에서의 초기 배향 이후에, 상기 튜브 부재의 백상에 유압 차이를 유지함으로써 측진되는 자유 흑 및/또는 방사상 팽창에 노출되는 것을 특징으로 하는 방법.

## 청구항 12

제1항 내지 제11항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 물건은 블로우 풀딩되고, 다이 세트를 떠난 후, 상기 패리슨을 캐비티의 내부로 블어 넣고 내부 과도압력을 압출기를 통하여 상기 캐비티의 내부로 공급함으로써 상기 패리슨은 더욱 연산되고 배향되는 것을 특징으로 하는 방법.

## 청구항 13

제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 물건은,

사출성형되는 것을 특징으로 하는 방법.

## 청구항 14

제1항 내지 제11항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 패리슨은,

후속 가교중에, 상기 물질을 가교온도로 유지하기 위하여 가열되고 상기 부재와 함께 이동할 수 있는 풀드에 프레스되는 것을 특징으로 하는 방법.

## 청구항 15

제1항 내지 제11항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 패리슨은,

연속적으로 또는 단계적으로 확대되는 맨드렐 상으로 상기 패리슨을 잡아 당김으로써 방사상 방향의 팽창에 노출되는 것을 특징으로 하는 방법.

## 청구항 16

제1항 내지 제11항 및 제15항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 패리슨은 가열되거나 또는 냉각되는 자켓에 의하여 물러 싸이며, 상기 패리슨의 물질이 상기 맨드렐과 상기 자켓에 의하여 한정되는 다이 캐비티를 통하여 압출 압력에 의하여 밀리고, 상기 맨드렐은 상기 다이 캐비티의 내부에서 방사상으로 배향되며, 연산을 한다면 측방향의 연산이 상기 다이 캐비티를 통과하는 확대된 압출물에 작용되는 것을 특징으로 하는 방법.

## 청구항 17

제1항 내지 제11항, 제15항, 및 제16항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 패리슨은,

실질적으로 연산 맨드렐(stretching mandrel)과 동일한 직경이며, 다이 세트로부터 물출되어 나올 수 있는 일체 냉각 맨드렐(integral cooling mandrel)을 구비한 상기 다이 세트의 내부에서 내부적으로 냉각되는 것을 특징으로 하는 방법.

## 청구항 18

제1항 내지 제11항, 및 제15항 내지 제17항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 분자 사슬의 미등도가 감소됨으로써, 다이 세트로부터 나오는 상기 패리슨이 캘리브레이션 슬리브로 들어 가기전에 상기 패리슨을 물 분무 또는 공기 흐름으로 측각적으로 약간 냉각함으로써, 다이 스크립이 감소되는 것을 특징으로 하는 방법.

## 청구항 19

제1항 내지 제18항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 물건의 가교도와 배향도는,

제15항의 자켓과 맨드렐에 연결되어 있는 냉각 매질 회로를 단속하는 것에 의하여 상기 물건의 최종 차수에 도달하는 점과의 관계에서 냉각의 시작점을 선택하는 것에 의하여 부분적으로 제어되는 것을 특징으로 하는 방법.

## 청구항 20

제1항 내지 제19항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 가교되는 플라스틱 물질은,

평균분자량이( $M_w$ ) 30,000 ~ 1,000,000 g/mol의 고용융유량의 올레핀 폴리머 또는 코폴리머 및 평균분자량이( $M_w$ ) 600,000 g/mol 보다 큼 저용융유량의 올레핀 폴리머 또는 코폴리머를 포함하며, 정도의 차이가 적어도 10배인 폴리올레핀 조성물인 것을 특징으로 하는 방법.

## 청구항 21

(I) 결정성 또는 반결정성 열가소성 폴리머 물질을 결정용융온도 또는 그 이상의 온도에서 가열하는 단계;

(II) 상기 폴리머 물질을 결정용융온도 또는 그 이상의 온도에서 물건으로 형성하는 단계;

(III) 상기 중공 튜브형 물건(hollow tubular article)을 형성하는 동안 또는 형성한 이후에 상기 폴리머 물질에 전단력 및/또는 연산을 가하여 층방향 및/또는 횡방향으로 상기 폴리머 물질을 배향시키는 단계;

및

(iv) 상기 물건 형성의 전, 중, 또는 후, 및 배향의 전 또는 중, 또는 상기 배향의 실질적인 완화가 일어나기 전의 배향후, 상기 폴리머 물질을 가교제, 또는 그래프트제와 반응시켜 폴리머 사슬 운동의 입체장 애를 증가시키는 단계를 포함하며,

이렇게 하여 제조된 상기 물건은 배향방향에서의 인장강도가 동일한 폴리머 물질로 형성된 배향되지 않은 물건의 인장강도보다 큰 것을 특징으로 하는 배향된 결정성 또는 반결정성 열가소성 폴리머 물건의 제조 방법.

#### 청구항 22

제21항에 있어서, 상기 물건은,  
가늘고 긴 중공 물건인 것을 특징으로 하는 제조방법.

#### 청구항 23

제21항 또는 제22항에 있어서, 상기 물건은,  
압출에 의하여 형성된 가늘고 긴 중공 물건인 것을 특징으로 하는 제조방법.

#### 청구항 24

제21항 내지 제23항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 폴리머 물질은,  
압출기의 내부에서 가교제 또는 그래프트제와 혼합되는 것을 특징으로 하는 제조방법.

#### 청구항 25

제21항 내지 제24항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 물건은,  
0.8mm 보다 큰, 바탕직하게는 2mm 보다 큰 벽두께를 갖는 것을 특징으로 하는 제조방법.

#### 청구항 26

제21항 내지 제25항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 배향은,  
증방향과 원주방향으로 모두 이루어진 것을 특징으로 하는 제조방법.

#### 청구항 27

제21항 내지 제26항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 열가소성 결정성 폴리머 물질은,  
제1 단계에서 상기 가교제 또는 상기 가교제와 반응하고, 이어서 제2 단계에서 전단력 및/또는 연신을 받아 배향되는 것을 특징으로 하는 제조방법.

#### 청구항 28

제21항 내지 제26항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 열가소성 결정성 폴리머 물질은,  
제1 단계에서 전단력 및/또는 연신을 받아 배향되고, 이어서 제2 단계에서 상기 배향의 실질적인 완화가 일어나기 전에 상기 가교제 또는 상기 가교제와 반응되는 것을 특징으로 하는 제조방법.

#### 청구항 29

제21항 내지 제26항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 열가소성 결정성 폴리머 물질은,  
전단력 및/또는 연신을 받아 배향되고, 이와 동시에 상기 폴리머 사슬 운동의 입체 장애를 증가 시키기 위해서 가교 또는 그래프트되는 것을 특징으로 하는 제조방법.

#### 청구항 30

제21항 내지 제26항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 열가소성 결정성 폴리머 물질은,  
방사상으로 팽창되어 원주방향으로 배향되는 것을 특징으로 하는 제조방법.

#### 청구항 31

제27항 또는 제28항에 있어서, 상기 열가소성 결정성 폴리머 물질은,  
압출기내 또는 압출 다이내에서 상기 가교제 또는 상기 그래프트제와 반응하며, 상기 압출물이 상기 다이를 떠날 때의 상기 폴리머 물질의 가교도는 적어도 2%인 것을 특징으로 하는 제조방법.

#### 청구항 32

제1 물질의 시트를 축방향으로 접거나 나선상으로 감음으로써 상기 제1 물질을 튜브 형태로 형성하는 제1 단계; 및

이렇게 하여 형성된 제1 외부 패리슨을 결정성 또는 반결정성 폴리머 물질을 포함하는 일층 또는 다층 제2 내부 패리슨과 나란히 하는 제2 단계를 포함하며, 상기 제2 단계는 동시에 상기 폴리머 물질을 배향시키면서 상기 폴리머 물질을 그 결정용온도 또는 그 이상의 온도에서 원활형 기구를 이용하여 상기 제1 패리슨의 내부 표면과 접촉시킴으로써 이루어지는 단계인 것을 특징으로 하는 배향된 결정성 또는 반결정성 열가소성 폴리머 물건을 포함하는 다층 튜브형 물건의 제조방법.

**청구항 33**

제32항에 있어서, 상기 내부 패리슨의 외부층은 바람직하게는 그래프트된 PE와 같은 밤포제를 포함하는 접착성 플라스틱 물질로 형성되며, 상기 내부 패리슨의 배향된 내부층이 주위온도에서 자신의 직경으로 수축할 때 최소한 밤포된 외부층이 상기 외부 패리슨의 내부표면과 상기 내부층의 외부 표면의 사이에 형성된 개비티를 채우도록 상기 외부층이 밤포될 수 있는 것을 특징으로 하는 제조방법.

**청구항 34**

제32항 또는 제33항에 있어서, 상기 내부 패리슨의 상기 내부층이 압력을 받을 때 상기 내부층이 상기 밤포된 외부층을 틀하여 상기 외부 패리슨에 의하여 지지되도록 상기 밤포층의 모듈러스를 증가시키기 위해서,

상기 밤포된 외부층은 하나 이상의 충진제를 포함하는 것을 특징으로 하는 제조방법.

**청구항 35**

제32항 내지 제34항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 제1 물질은,

금속 시트 또는 스트립을 포함하는 것을 특징으로 하는 제조방법.

**청구항 36**

제32항 내지 제35항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 폴리머 물질은 상기 제1 패리슨과 접촉되도록 압출되고 상기 제1 패리슨은 상기 압출속도 보다 빠른 속도로 전송될으로써, 상기 제1 패리슨과 접촉하게된 상기 폴리머 물질은 축방향으로 연산 및 배향되는 것을 특징으로 하는 제조방법.

**청구항 37**

제21항 내지 제36항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 제1항 내지 제20항의 특징중의 어느 하나 이상을 편입한 것을 특징으로 하는 제조방법.

**청구항 38**

결정성 또는 반결정성 폴리머 물질을 포함하는 물건에 있어서,

상기 물건의 적어도 일부분은, 가교되어 있거나 그래프트된 층쇄 또는 입체 장애를 일으키는 말단기를 가지며, 주위온도에서 영구적으로 배향되어 있으며,

상기 물건은 배향방향에서의 인장강도가 동일한 폴리머 물질로 형성된 배향되지 않은 물건의 인장강도보다 큰 것을 특징으로 하는 물건.

**청구항 39**

제38항에 있어서, 상기 물건은,

중공의 가늘고 긴 물건인 것을 특징으로 하는 물건.

**청구항 40**

제38항 또는 제39항에 있어서, 상기 부분은,

상기 물건의 축방향을 따라, 바람직하게는 나선 형상으로 하나 이상의 스트라이프를 형성하는 것을 특징으로 하는 물건.

**청구항 41**

제38항에 있어서, 상기 부분은 상기 물건의 축의 물레에 동심층(concentric layer)을 형성하는 것을 특징으로 하는 물건.

**청구항 42**

제39항에 있어서, 상기 물건은,

다른 방법에 의하여 가교되고 또한 가교도가 다른 적어도 2층을 포함하는 벽을 갖는 것을 특징으로 하는 물건.

**청구항 43**

제38항 내지 제42항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 물건은,

벽두께와 평균직경의 관계가 1:100 보다 큼, 바람직하게는 2:100 보다 큼 관계를 가지며 중공 구조 프로파일을 형성하는 것을 특징으로 하는 물건.

**청구항 44**

제38항 내지 제43항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 물건은,

주위온도에서의 적어도 12MPa의 정수설계기준, 바람직하게는 적어도 16MPa의 정수설계기준의 내압성을 갖는 폴리에틸렌으로 제조된 배향되고 가교된 구조층을 포함하는 것을 특징으로 하는 물건.

**청구항 45**

제38항 내지 제44항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 배향되고 가교된 부분은 상기 물건의 체적의 1/2 이상을 차지하는 것을 특징으로 하는 물건.

#### 청구항 46

제44항에 있어서, 상기 물건은,

플라스틱 물질의 외부 스키沦을 갖는데, 상기 스키沦은 실질적으로 배향되지 않았으며 상기 스키沦의 두께는 0.01 ~ 3mm이며, 높은 투과도를 갖는 것을 특징으로 하는 물건.

#### 청구항 47

제44항 또는 제46항에 있어서, 상기 물건은,

실질적으로 배향되지 않은 플라스틱 물질의 내부 스키沦을 갖는데,

상기 스키沦은,

0.01 ~ 10mm의 두께를 가지며, 배향되고 가교된 층의 장벽물성과는 다른 장벽물성을 갖는 가교되지 않은 층을 포함하며, 및 바람직하게는 상기 물건의 다른 층의 가교와 같은 화학반응에서 생성된 부산물에 투과성이 있는 것을 특징으로 하는 물건.

#### 청구항 48

제38항 내지 제47항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 배향되지 않은 부분과 배향된 부분은 동일한 폴리머 물질로 제조되는 것을 특징으로 하는 물건.

#### 청구항 49

제38항 내지 제48항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 배향되고 가교된 부분의 상기 플라스틱 물질은,

평균분자량이( $M_w$ ) 30,000 ~ 1,000,000 g/mol의 올레핀 폴리머 또는 코폴리머 및 평균분자량이( $M_w$ ) 600,000 g/mol 보다 큰 올레핀 폴리머 또는 코폴리머를 포함하는 폴리올레핀 조성물을 포함하는 것을 특징으로 하는 물건.

#### 청구항 50

제38항 내지 제49항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 물건의 하나 이상의 부분은, 역시 배향된 불연속 섬유 또는 플레이크를 포함하는 것을 특징으로 하는 물건.

#### 청구항 51

제38항 내지 제50항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 물건은 다층 2축 배향된 물건으로서,

상기 물건의 적어도 한 층에 섞여 얹힌(Interlacing) 배향 필드가 존재하고, 상기 폴리머 물질은 상기 종종 물건내에 강화 망상 구조를 형성하도록 나선상으로 배향되거나 또는 향해 있는(directed) 것을 특징으로 하는 물건.

#### 청구항 52

제51항에 있어서, 상기 섞여 얹힌(Interlacing) 배향 필드는,

배향된 액정 플라스틱 및/또는 폴리에틸렌 분자 사슬과 같은 가교되고 배향된 섬유를 포함하는 것을 특징으로 하는 물건.

#### 청구항 53

제38항 내지 제52항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 물건은,

결정 풍을 온도 이상의 온도로 가열되었을 때, 연신비로부터 예측되는 것보다 덜 수축되는 것을 특징으로 하는 물건.

#### 청구항 54

제38항 내지 제53항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 배향층의 밀도는,

배향되지 않은 상태에서의 상기 층의 밀도보다 큰 것을 특징으로 하는 물건.

#### 청구항 55

제38항 내지 제54항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 물건은,

상기 층의 적어도 한층은 역시 발포되고 바람직하게는 가교된 파이프를 포함하는 것을 특징으로 하는 물건.

#### 청구항 56

제38항 내지 제55항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 물건은,

금속 층을 더 포함하는 것을 특징으로 하는 물건.

#### 청구항 57

제55항에 있어서, 상기 금속총은,

금속 시트 또는 스텝을 접거나(folding) 또는 감음(winding)으로써 형성된 파이프 또는 튜브를 포함하는 것을 특징으로 하는 물건.

청구항 58

제56항 또는 제57항에 있어서, 상기 물건은,

배향된 폴리머 물질의 내부총을 포함하는 것을 특징으로 하는 물건.

청구항 59

제56항 내지 제59항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 물건은,

외부 금속총, 중간의 밸포된 접착총, 및 내부의 배향된 폴리머총을 포함하는 것을 특징으로 하는 물건.

청구항 60

제38항 내지 제59항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 물건은,

가교되고 배향된 파이프 벤드를 포함하는 것을 특징으로 하는 물건.

청구항 61

제38항 내지 제59항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 물건은,

배향된 두꺼운 벽의 내부총, 밸포된 중간총, 및 외부 보호총을 포함하는 다층 파이프를 포함하는 것을 특징으로 하는 물건.

청구항 62

제61항에 있어서, 상기 밸포된 포윤의 밀도는  $500\text{kg/m}^3$  이하이고, 상기 외부총의 텅 강성은 상기 내부총의 텅 강성 보다 작은 것을 특징으로 하는 물건.

청구항 63

하나 이상의 층에 배열된 금속 및 폴리머 물질의 시트, 스텝, 또는 코일을 포함하는 복합 물건 (composite article)으로서,

상기 물건은 향상된 강도특성을 가지며, 적어도 상기 폴리머 물질의 일부분은 가교되고 또한 주위온도에서 영구적으로 배향된 것을 특징으로 하는 복합물건.

청구항 64

제63항에 있어서, 상기 물건은 중공 물건이고, 상기 폴리머 물질총의 텅 강성이 상기 금속총의 텅 강성과의 관계에서 충분히 커서 상기 중공 물건이 변형되고 상기 변형용력이 제거되었을 때, 상기 중공 물건이 적어도 부분적으로 탄성적으로 원래의 형태로 회복하는 것을 특징으로 하는 복합물건.

청구항 65

제63항 또는 제64항에 있어서, 상기 물건은 중공 물건이고, 절연과 기계적 보호를 제공하는 두께 1 ~ 100mm의 밸포된 폴리머 물질총이 상기 금속총의 외부에 존재하는 것을 특징으로 하는 복합물건.

청구항 66

제63항 내지 제65항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 물건은 전기융합 피팅(electrofusion fitting)이고, 상기 금속의 시트, 스텝, 코일은 전기융합 가열 요소를 포함하며, 상기 피팅은 배향되고 가교된 폴리머 물질을 포함하는 몸체(body)를 갖는 것을 특징으로 하는 복합물건.

청구항 67

제63항 내지 제66항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 제38항 내지 제62항의 특징중의 어느 하나 이상을 갖는 것을 특징으로 하는 복합물건.

청구항 68

a) 상기 폴리머 물질의 용융체 또는 부분 용융체 및 화학반응물질을 제공하고, 토출 개구부를 통하여 압력하에 상기 용융체 또는 부분 용융체를 공급하기 위한 가소화 압출기 수단;

b) 상기 압출기 수단의 토출 개구부와 연결된 입구 개구부, 흐름 캐비티(flow cavity), 및 토출 오리피스를 구비하며, 신장 흐름 패턴을 유발시키는 캐비티 수단으로서, 상기 흐름 캐비티와 상기 토출 오리피스의 상대적 구조(relative geometry)는 상기 압출기 수단으로부터 상기 캐비티 수단을 통하여 흐르는 상기 용융 폴리머 물질의 내부에 상기 흐름의 방향에 대하여 최소한 흥방향으로 분자배향을 일으키는 신장 흐름 패턴을 유발시키도록 되어 있는 캐비티 수단;

c) 자신을 관통하는 다이 오리피스를 구비하며 배향을 유지시키는 압출 다이 수단으로서, 상기 다이 오리피스는 상기 캐비티 수단으로부터 상기 압출 다이 수단으로 상기 배향된 용융 폴리머 물질이 흐르도록 자신의 단면적의 0.9 ~ 2.0배의 단면적을 갖는 (상기 캐비티 수단의) 상기 토출 오리피스에 연결된 입구 단부와 출구 단부를 갖도록 되어 있는 압출 다이 수단;

d) 상기 압출기와 상기 캐비티 수단의 최소한 제1 부분에서는 상기 화학반응물질의 반응온도 미만으로 상

기 흐르고 있는 용융 풀리미 물질의 온도를 유지하고, 상기 캐비티 수단의 최소한 제2 부분 및/또는 상기 다이 오리피스의 입구 단부에서는 상기 반응온도 이상으로 상기 흐르고 있는 용융 풀리미 물질의 온도를 유지하기 위한 온도제어수단;

e) 선택적으로, 상기 풀리미 물질의 고화가 상기 다이 수단의 입구영역에서 방지되고, 상기 다이 수단의 내부에서 시작될 수 있도록, 상기 다이 오리피스내에서 중간 다이 온도(median die temperature)가 상기 풀리미 물질의 정상용융온도와 실질적으로 같은 상태에서 상기 흐름의 방향으로 저하하는 측방향 온도구 배를 유지하기 위한 온도제어수단; 및

f) 선택적으로, 조절된 연신속도로 상기 다이 오리피스의 상기 출구 단부로부터 상기 풀리미 물질의 압출물을 회수하기 위한 가변속도 취출수단을 포함하며,

상기 다이 수단내에서, 또는 상기 다이 오리피스의 상기 출구 단부를 떠난 후 상기 압출물의 실질적인 방사상 팽윤(swelling)이 발생할 수 있기 전에 상기 압출물의 고화가 시작되도록 배열된 것을 특징으로 하는 풀리미 물질의 배향된 압출물을 제조하기 위한 압출장치.

#### 청구항 69

제68항에 있어서, 상기 캐비티 수단은,

상기 압출기의 스크루 단부로부터 상기 플라스틱 물질의 연신이 시작되는 점까지 상기 흐름 캐비티의 단면적이 실질적으로 일정하게 유지되는 방식으로 고정된 맨드렐을 포함하는 것을 특징으로 하는 압출장치.

#### 청구항 70

제69항에 있어서, 상기 맨드렐은,

상기 스크루를 통하여 및/또는 선택적으로 상기 풀리미 물질 압출물의 고화된 벽을 통하여 상기 압출기의 몸체에 의하여, 및 캘리브레이터에 의하여 지지되는 것을 특징으로 하는 압출 장치.

#### 청구항 71

제68항 내지 제70항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 흐름 통로는,

상기 압출기내의 적어도 상기 반응온도 이상의 온도로 가열된 영역에서 웨드 라인을 형성할 수 있는 장애물이 없는 것을 특징으로 하는 압출 장치.

#### 청구항 72

제68항 내지 제71항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 맨드렐의 직경은,

상기 압출기의 출구로부터 연신이 시작되는 점까지, 그리고 선택적으로 타단에서는 상기 압출물이 고화되기 시작하는 점에서부터 상기 캘리브레이터까지 실질적으로 일정한 것을 특징으로 하는 압출 장치.

#### 청구항 73

제68항 내지 제72항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 맨드렐은,

원뿔형으로 넓어지는 부분을 형성하는 것을 특징으로 하는 압출 장치.

#### 청구항 74

제73항에 있어서, 외부 자켓이,

적어도 부분적으로 상기 원뿔형으로 넓어지는 부분의 위로 연장되어 있는 것을 특징으로 하는 압출 장치.

#### 청구항 75

제73항 또는 제74항에 있어서, 상기 맨드렐은,

상기 원뿔형으로 넓어지는 부분을 포함하는 부분이 가열되고, 그 이후의 하류부분은 냉각되는 것을 특징으로 하는 압출 장치.

#### 청구항 76

제36항 내지 제62항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 제1항 내지 제37항 중의 어느 한 항에 따른 방법을 이용하여 제조된 것을 특징으로 하는 물건.

#### 청구항 77

제1항 내지 제37항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 제68항 내지 제75항 중의 어느 한 항에 따른 압출 장치가 이용되는 것을 특징으로 하는 방법.

#### 청구항 78

실질적으로 본 명세서에서 첨부도면과의 관계에서 기술되어 있고 및/또는 첨부도면에 도시되어 있는 것을 특징으로 하는 배향된 플라스틱 물건을 제조하기 위한 장치.

#### 청구항 79

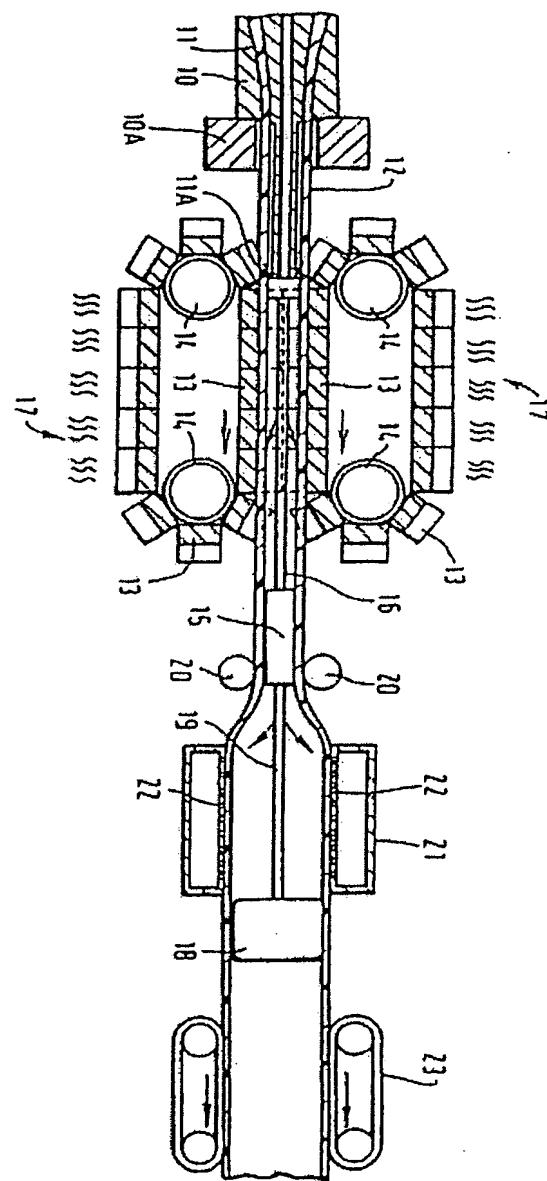
실질적으로 본 명세서에 기술되어 있는 것을 특징으로 하는 배향된 플라스틱 물건.

청구항 80

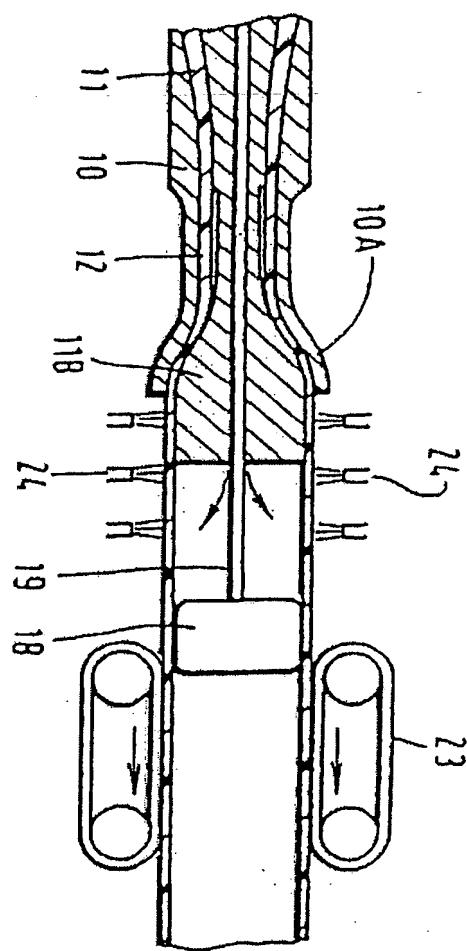
실질적으로 본 명세서에 기술되어 있는 배향된 플라스틱 물건을 제조하는 것을 특징으로 하는 방법.

五四

五〇三

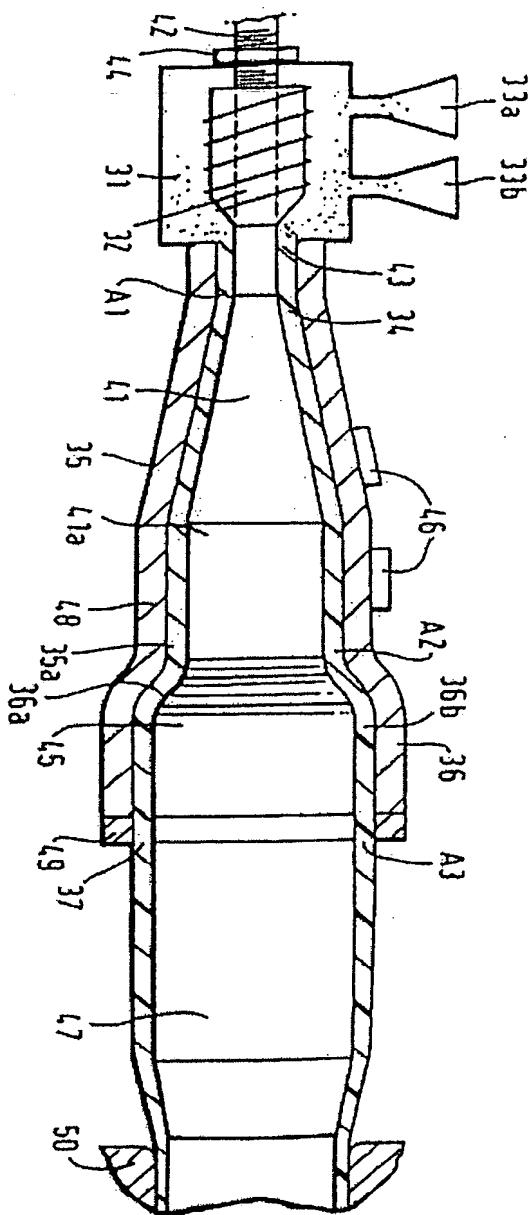


582

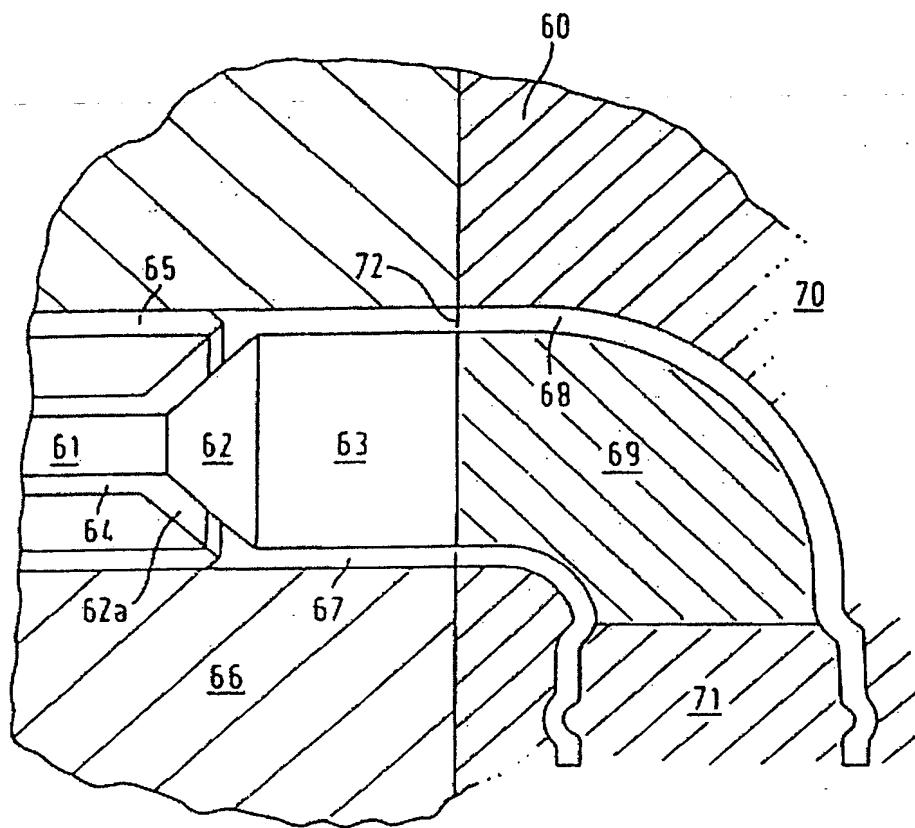


29-24

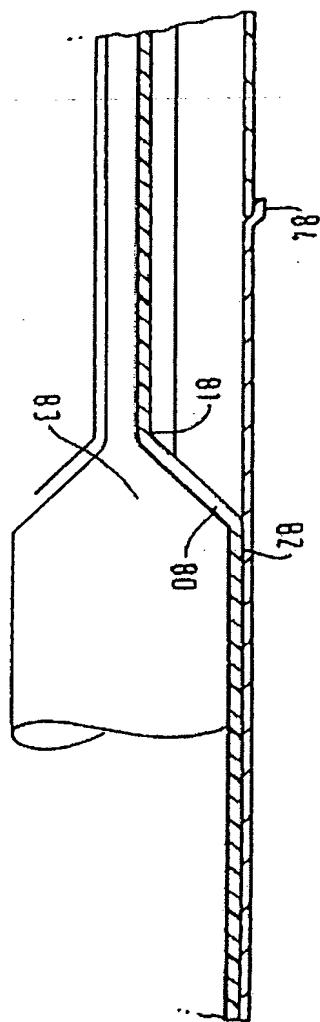
523



五百四

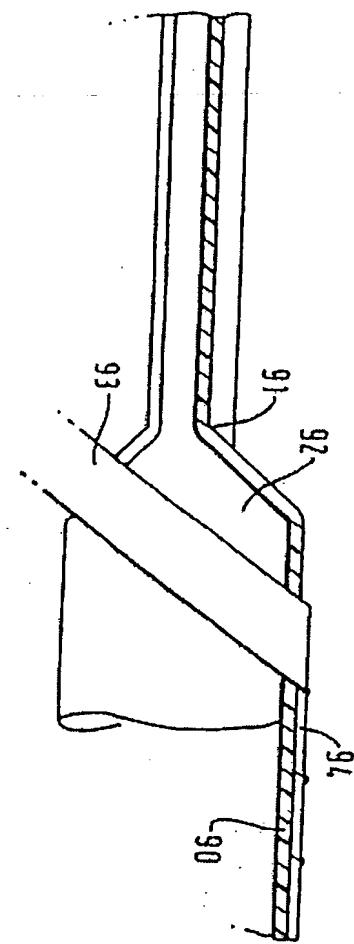


505a



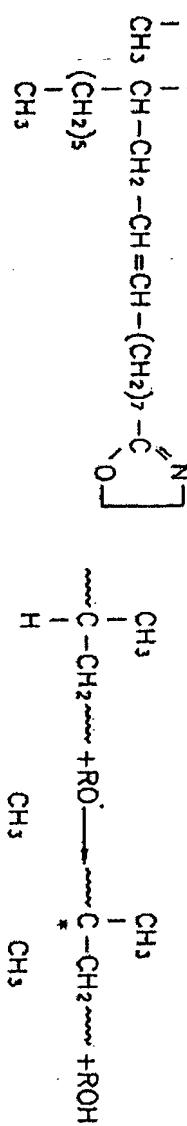
29-27

도면5b



도장

응용 프리 라디칼 그레프팅  
육시줄린 그룹을 포함하는 모노미는 리시눌육시줄린 알코아이드(OXA)였다.  
그 구조는 아래와 같다.



폴리프로필렌으로의 그레프팅 메커니즘:

